JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **401.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1913.

Inhaltsanzeige des 401. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Weerman, R. A., Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Amide ungesättigter Säuren 1

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.:

Claisen, L., und O. Eisleb, Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole . . . 21

Berichtigung dazu 376

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.:

Straus, Fritz, und Abraham Berkow, Über Zimtaldehyd und Phenylvinylketon. [2. Mitteilung über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen.] . . . 121

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich:

Ott, Erwin, Über die Ketonspaltung bei β-Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene 159

Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.:

Fromm, Emil, und Karl Martin, Versuche zur Einführung von Selen in organische Verbindungen . . . 177

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem:

Willstätter, Richard, Untersuchungen über die Anthocyane.

I. Willstätter, Richard, und Arthur E. Everest, Über den Farbstoff der Kornblume 189

Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München:

Wieland, Heinrich, und Carl Müller, Einige Beiträge zur Kenntnis organischer Radikale. XVIII. Über ditertäre Hydrazine 233

Wieland, Heinrich, und Curt Reisenegger, Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf aliphatische Diazoverbindungen und auf Tetrazene 244

Drittes Heft.

Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i B.:

Fromm, Emil, und Emil Autin, Bestandteile des Weihrauchöls 253

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.:

Staudinger, H., Zur Kenntnis der Ketene.

VI. Staudinger, H., und R. Endle, Über die Bildung von δ-Lactonen aus Diphenylketen 263

VII. Staudinger, H., und J. Maier, Versuche mit Diäthylketen 292

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald:

Auwers, K. v., und E. Lange, Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über hydroaromatische Alkohole und Ketone mit einer *gem.*-Dimethylgruppe 303

Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.:

Wedekind, E., und K. Bandau, Stereoisomerie bei inaktiven Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff 326

Straus, Fritz, Zur Kenntnis der Physostigmins I. . . 350

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

401. Band.

Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Amide ungesättigter Säuren[1]);

von *R. A. Weerman.*

(Eingelaufen am 21. Juli 1913.).

Während die bekannte Hofmannsche Reaktion zur Darstellung von Aminen aus Amiden bei einer sehr großen Zahl von gesättigten Säuren ausgeführt ist, war die Reaktion, als ich diese Untersuchung begann, bei ungesättigten Säureamiden mißlungen.

Freundler[2]) hat die Reaktion versucht bei Zimtsäureamid; van Linge[3]) bei Zimtsäure, Fumarsäure und Maleinsäureamid; Jeffreys[4]) die durch Lengfeld und Stieglitz abgeänderte Hofmannsche Methode wiederum bei Zimtsäureamid. Alle aber ohne Resultat. Baucke[5]) hat bei dem Propiolsäureamid das Bromamid bekommen, beim Erwärmen mit Alkalilauge wurde es aber zur Propiolsäure verseift.

[1]) Diese Untersuchung wurde vor mehreren Jahren ausgeführt in dem Laboratorium der Technischen Hochschule in Delft, aber bis jetzt nur sehr kurz, zum Teil an wenig zugänglicher Stelle, veröffentlicht. [Verslagen der kon. Acad. van Wetenschappen in Amsterdam **1906**, 262; **1907**, 303; **1909**, 977; Rec. trav. chim. **26**, 203 (1907); **29**, 18 (1910).] Da ich brieflich um nähere Angaben gebeten wurde und es vielleicht auch anderen Fachgenossen von Nutzen sein kann, gehe ich zur ausführlichen Publikation über.

[2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 420 (1897).

[3]) Dissert. Basel 1896. Rec. trav. chim. **17**, 54 (1898).

[4]) Am. chem. Journ. **22**, 43 (1899).

[5]) Rec. trav. chim. **15**, 123 (1896).

Digitized by Google

Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß die ursprüngliche Hofmannsche Methode mit freiem Brom hier wenig Aussicht auf Erfolg hat und daß man also besser vorher das Halogen mit der Lauge zusammenbringen würde.[1]) Ich habe bei der vorliegenden Untersuchung stets mit Alkalihypochloritlösung gearbeitet, sie verdient wohl immer den Vorzug vor Hyprobromitlösung.[2])

Wird fein gepulvertes Zimtsäureamid mit alkalischer Natriumhypochloritlösung zusammengebracht, dann tritt bald der Geruch nach Benzaldehyd auf, während das Amid sich rotbraun färbt. Man könnte annehmen, daß das Amid direkt bei der doppelten Bindung oxydiert wird; nun haben aber Thiele[3]) und Pickard gefunden, daß das Kaliumsalz der acetylierten Zimthydroxamsäure beim Kochen mit Alkohol sich umsetzt in ein Urethan:

$$C_6H_5CH{:}CH.C(OK){:}N.O.\underset{\displaystyle CH_3}{CO} \longrightarrow C_6H_5CH{:}CH.NH.COOCH_3.$$

Bei der großen Analogie zwischen der Lossenschen Umlagerung von Hydroxamsäuren und der intramolekularen Atomverschiebung bei der Hofmannschen Reaktion, war es also wahrscheinlicher, daß das Natriumhypochlorit an erster Stelle auf die Amidogruppe einwirkte und daß Benzaldehyd ein sekundäres Reaktionsprodukt sei. Es gelang nun tatsächlich, durch Oxydation in äthylalkoholischer Lösung den *Cinnamoylstyryl*harnstoff,

$$C_6H_5CH{:}CH.CO.NH.CO.NH.CH{=}CH.C_6H_5,$$

zu isolieren.

Ohne Zweifel rühren die oft nicht sehr guten Ausbeuten bei der Hofmannschen Reaktion daher, daß die Amide sich *zu langsam* in Hypobromit bzw. Hypochlorit auflösen, wodurch ein Teil weiter oxydiert wird, während ein anderer Teil unverändert zurückbleibt. Bei

[1]) Hoogewerff und v. Dorp, Rec. trav. chim. **5**, 252 (1886).
[2]) Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2747, 2753 (1902).
[3]) Diese Annalen **309**, 197 (1899).

Digitized by Google

den ungesättigten Amiden tritt dieser Übelstand so stark auf, daß man ohne Lösungsmittel gar keine definierten Produkte isolieren kann.

Bei der Darstellung des Cinnamoylstyrylharnstoffs wurde eine Natriumhypochloritlösung verwendet, die kein freies Alkali enthielt; wenn man dagegen Zimtsäureamid in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung mit der theoretischen Quantität *alkalischer* Natriumhypochloritlösung oxydiert, so entstehen Ester der *Styrylcarbaminsäure*, z. B. $C_6H_5CH{:}CH.NH.COOCH_3$.

$$C_6H_5.CH{=}CH.CO.NH_2 + NaOCl \longrightarrow C_6H_5.CH{=}CH.CO.N{<}^{Cl\,[1]}_{Na}$$

$$\longrightarrow C_6H_5.CH{=}CH.CO.N{<} \longrightarrow C_6H_5.CH{=}CH.N{=}C{=}O\,[2] \longrightarrow$$

$$C_6H_5.CH{=}CH.NH.COO.CH_3.$$

Die Bildung des Äthylesters verläuft viel weniger glatt als die des Methylesters.

Nach Thiele und Pickard[3]) gehen die Styrylcarbaminsäureester mit alkoholischem Kali in Phenylacetaldehyd über. Wegen der großen Unbeständigkeit des Aldehyds gegenüber Alkalien ist diese Methode aber als Darstellung unbrauchbar. Ich fand, daß bei Verseifung mit Säuren der Phenylacetaldehyd in guter Ausbeute entsteht:

$$C_6H_5CH{=}CH.NH.COOR \longrightarrow C_6H_5CH_2.CHO + NH_3 + CO_2.$$

---

[1]) Oder $C_6H_5CH{=}CH{-}C{<}^{NCl}_{ONa}$. Über die Frage, welches von den beiden tautomeren Salzen bei der Hofmannschen Reaktion reagiert, siehe Stieglitz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2151 (1913).

[2]) Ich akzeptiere hier die Auffassung von Stieglitz [Amer. chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 49 (1903); **30**, 399, 412 (1903)] über die intramolekulare Umlagerung. Sie scheint mir den Vorzug zu verdienen vor derjenigen von Hoogewerff und v. Dorp [Rec. trav. chim. **8**, 173 (1889)], besonders wegen der großen Analogie zwischen der Umsetzung der Azide nach Curtius und der Hofmannschen Reaktion. Siehe über diese intramolekularen Umlagerungen auch die neuesten Untersuchungen von Stieglitz [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2147, 2151 (1913)]. Daß der Isocyansäureester ein Zwischenprodukt ist bei der Hofmannschen Reaktion, ist sicher festgestellt durch Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 297 (1905).

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Die Reaktion verläuft besonders in den Fällen gut, wo der Aldehyd mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, wodurch er bald der Einwirkung der Säure entzogen wird.

Es ist hiermit also eine Methode gegeben, um *α,β-ungesättigte Säuren abzubauen zu den ein Kohlenstoff weniger enthaltenden Aldehyden*, wodurch der Phenylacetaldehyd und seine Substitutionsprodukte leichter zugänglich geworden sind. Die Methode von Erlenmeyer und Lipp ist bis jetzt nur beim Phenylacetaldehyd mit Erfolg gebraucht.

R. Weitzenböck[1]) hat nach meinem Verfahren den o-Jodphenylacetaldehyd dargestellt.

Es gelang auch, die ersten Einwirkungsprodukte von Natriumhypochlorit auf die ungesättigten Amide zu fassen. Diese Halogenamide setzen sich mit Barytwasser fast quantitativ um in die Bariumsalze der Styrylcarbaminsäuren.

Das Auftreten von carbaminsauren Salzen bei der Hofmannschen Reaktion ist zuerst festgestellt durch Hoogewerff und v. Dorp[2]) bei der Umsetzung von Nitrobenzoesäureamiden; später durch die Höchster Farbwerke[3]) bei der Darstellung von Anthranilsäure aus Phthalimid; weiter auch durch Mohr[4]) und Schestakow.[5])

Da die carbaminsauren Salze schon durch die schwächsten Säuren zerlegt werden, konnte man erwarten, daß so glatt die Aldehyde entstehen sollten. Diese Annahme hat sich aber nicht bestätigt; zerlegt man die Barytsalze z. B. mit Kohlensäure, dann bekommt man stark gefärbte Produkte, die ich nicht näher untersucht habe, die aber vielleicht durch Einwirkung des Aldehydes auf noch unverändertes Salz oder auf vorübergehend ent-

[1]) Monatsh. **34**, 211 (1913); Zentralbl. **1913** I, 1512.
[2]) Rec. trav. chim. **8**, 200 (1889).
[3]) D. R.-P. Nr. 127138; Friedländer VI, 156.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 228 (1906).
[5]) Journ. russ. ph. ch. Ges. **37**, 1 (1905); Zentralbl. **1905** I, 1227.

Digitized by Google

stehendes Amin entstehen. Auch bei der Zersetzung mit Schwefelsäure bekommt man neben Aldehyden diese gefärbten Körper.

Auf zwei Weisen lassen sich die styrylcarbaminsauren Barytsalze glatt aufspalten, nämlich mit Natriumbisulfitlösung und mit salzsaurem Hydroxylamin. Im ersten Fall entstehen die Bisulfitverbindungen der Aldehyde, im zweiten die Oxime.

Die Reaktion verläuft glatt bei Zimmertemperatur.

Experimenteller Teil.

Die für die folgenden Versuche nötige Natriumhypochloritlösung (man kann auch Kaliumhypochlorit gebrauchen) stellt man sich am bequemsten wie folgt dar:

100 g NaOH (95 proz.) werden aufgelöst in 150 ccm Wasser, 0,6 kg gemahlenes Eis hinzugefügt, die Flasche gewogen und Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 55 g beträgt, zu einem Liter angefüllt, filtriert und im Dunkeln aufbewahrt.

Cinnamoylstyrylharnstoff,

$C_6H_5CH{=}CHCONH.CO.NHCH{=}CHC_6H_5$.

14,7 g ($^1/_{10}$ Mol) reines Zimtsäureamid vom Schmelzpunkt 147° (am bequemsten über das Chlorid dargestellt) werden in 125 ccm Äthylalkohol gelöst und allmählich unter Kühlung mit 130 ccm Natriumhypochloritlösung, der man direkt vor dem Gebrauch 50 ccm 2n-Salzsäure zugesetzt hat (man gibt die Säure mit einem Rohr unten in die Lösung, so daß kein Chlor entweicht), versetzt, worauf sich das Harnstoffderivat bald in sehr feinen verfilzten Nädelchen abscheidet. Es wird abgesaugt und mit warmem Alkohol und Wasser gewaschen. Ein- bis zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bekommt man es in schwach gelbgefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 225 bis 226°.

0,1733 g gaben 0,4682 CO_2 und 0,0894 H_2O.
0,1654 g „ 0,4467 CO_2 „ 0,0863 H_2O.
0,1654 g „ 13,9 ccm Stickgas bei 19,5° und 765 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$	Gef.	
C	73,95	73,68	73,66
H	5,51	5,78	5,85
N	9,59	9,70	

Der Körper ist in der Kälte unlöslich in Wasser, Ligroin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol; bei Kochhitze ein wenig in Alkohol und Benzol und ziemlich leicht in Eisessig, Chloroform und Aceton löslich. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

Styrylcarbaminsäuremethylester, $C_6H_5CH{:}CH.NH.COOCH_3$.

14,7 g ($^1/_{10}$ Mol) reines Zimtsäureamid werden aufgelöst in 120 ccm Methylalkohol, 130 ccm Natriumhypochloritlösung zugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich bald ein Krystallbrei ab. Nun wird schnell abgekühlt, filtriert und mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 70 Proz. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist 117—118°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man es in großen, farblosen, sechsseitigen Platten vom Schmelzp. 122 bis 123° (korr.). Es ist im Vakuum destillierbar. Siedepunkt 181—182° bei 14 mm Druck. Mit Wasserdampf ist es flüchtig.

0,1674 g gaben 0,4141 CO_2 und 0,0914 H_2O.
0,1733 g „ 12,0 ccm Stickgas bei 14° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.
C	67,76	67,45
H	6,27	6,11
N	7,91	8,12

Der Ester ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Aceton; etwas weniger in Benzol; schwer löslich in Äther und Ligroin. Bei längerem Aufbewahren, besonders wenn nicht ganz rein, riecht er nach Benzaldehyd.

Man kann bei der oben beschriebenen Darstellung die Alkalität der Natriumhypochloritlösung in ziemlich weiten Grenzen variieren. Bei starker Alkalität scheidet das Urethan sich schon in der Kälte ab. Die Ge-

Digitized by Google

schwindigkeit der intramolekularen Atomverschiebung wächst also mit der Konzentration der OH-Ionen.[1])

Der Styrylcarbaminsäuremethylester ist schon dargestellt durch Thiele und Pickard.[2]) Sie fanden für den Schmelzp. 115° und vermelden, daß er schon in der Kälte mit methylalkoholischem Kali Ammoniak gibt. Da bei meiner Methode aber das Urethan gerade in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht, hat Hr. W. Ochtman, stud. techn., den Körper nach der Methode von Thiele dargestellt. Für den Schmelzpunkt wurde 122—123° gefunden und ein Gemisch von Proben beider Bereitungsweisen schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Präparate waren also identisch.

Phenylacetaldehyd.

25 g Styrylcarbaminsäuremethylester werden unter Erwärmung in 100 ccm Alkohol aufgelöst und allmählich mit 48 ccm 6n-Schwefelsäure (theoretische Quantität) versetzt. Etwas niedergeschlagenes Urethan geht bei Erwärmen bald wieder in Lösung. Es entwickelt sich Kohlensäure. Nachdem alle Schwefelsäure zugefügt ist, wird der Phenylacetaldehyd sogleich mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält ihn als farbloses Öl mit dem bekannten angenehmen Geruch. Die Hauptfraktion siedet bei 90—92_{20}°. Bei der Wasserdampfdestillation bleibt ein zähes gelbes Öl zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

Statt Schwefelsäure kann man auch Oxalsäure gebrauchen. Zur Identifizierung wurde das *Oxim* dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert es in langen Nadeln vom Schmelzp. 99—100°.

0,2115 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 13° und 759 mm Druck.

	Ber. für C_8H_9NO	Gef.
N	10,37	10,66

[1]) Vgl. v. Dam und Aberson, Rec. trav. chim. **19**, 318 (1900).
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Das Phenylhydrazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 58°, wie E. Fischer angibt. Es verharzt bald.

Zimtsäurechloramid, $C_6H_5CH:CHCONHCl$.

7,35 g ($^1/_{20}$ Mol) fein gepulvertes Zimtsäureamid werden im Scheidetrichter mit 70 ccm Amylalkohol und 65 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt. Das Amid geht bald in Lösung. Man läßt die wäßrige Schicht sogleich in verdünnte Essigsäure laufen, schüttelt den Amylalkohol schnell mehrmals mit verdünnter Lauge aus, die wieder sofort in Essigsäure gegossen wird. Das niedergeschlagene Chloramid wird scharf abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Für die Analyse wurde das trockne Chloramid zweimal aus Chloroform umkrystallisiert. Weiße Plättchen vom Schmelzp. 125° unter Zersetzung.

0,1843 g gaben (nach Carius) 0,1494 AgCl.

	Ber. für C_9H_8NOCl	Gef.
Cl	19,56	19,67

Es löst sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Styrylcarbaminsaures Barium, $(C_6H_5CH:CH.NH.COO)_2Ba$.

Dasselbe krystallisiert bald aus, wenn man eine Lösung des Chloramids in Barytwasser bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Umsetzung ist nach 24 Stunden praktisch quantitativ.

1,268 g Chloramid wurden aufgelöst in 53 ccm 0,306 normal-Barytwasser. Nach 24 Stunden Stehen wurde im Filtrat der unverbrauchte Baryt titriert; es waren verbraucht 44,6 ccm 0,306 normal-Baryt, ber. 45,8 ccm. Bei einem zweiten Versuch wurde nach 3 Stunden filtriert; es waren dann verbraucht 44,3 ccm statt ber. 52,3 ccm Barytwasser.

0,2419 g, vakuumtrocken, gaben 0,1050 $BaCO_3$.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4N_2Ba$	Gef.
Ba	29,7	30,2

Da das Salz sich nicht umkrystallisieren läßt, ist die Übereinstimmung genügend.

Digitized by Google

Das Salz ist in alkalischer Lösung ziemlich beständig; in feuchtem Zustand riecht es nach Phenylacetaldehyd: es wird schon von sehr schwachen Säuren, wie Borsäure, zerlegt. Übergießt man es mit verdünnter Schwefelsäure und leitet Dampf ein, dann geht etwas Aldehyd über, aber das zurückbleibende Bariumsulfat ist stark gelb gefärbt. Diese gelbe Färbung kann nicht durch die Unbeständigkeit des Aldehyds gegenüber starken Säuren verursacht werden, denn zerlegt man das Salz mit Kohlensäure, dann bekommt man fast gar keinen Aldehyd und nur das gelbe Produkt.

Bringt man das Barytsalz mit salzsaurer Hydroxylaminlösung zusammen, dann wird es glatt aufgespalten. Es entsteht Phenylacetaldehydoxim, daß durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

o-Nitrozimtsäureamid.

Technische o-Nitrozimtsäure, mir, ebenso wie die para-Säure, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik wohlwollend zur Verfügung gestellt, wurde verestert und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Siedepunkt des Methylesters $187—189_{15}^{0}$.

Je 10 g Ester wurden in einer Würtzschen Bombe mit einer Mischung von 150 ccm Alkohol und 250 ccm Ammoniak übergossen, mit Ammoniak gesättigt und während 15 Stunden auf 50—60° erhitzt. Der Ester geht bald in Lösung, und meist erst beim Öffnen der Bombe krystallisiert das Amid aus in gelben Nadeln vom Schmelzp. 182—184°; es ist so zu weiteren Umsetzungen genügend rein. Der Schmelzpunkt des reinen Amides ist nach R. Pschorr[1]) 185—186°. Um das Arbeiten mit der Bombe zu umgehen, habe ich den Ester später durch Stehenlassen während zwei Wochen mit absolutem alkoholischen Ammoniak bei Zimmertemperatur in das Amid umgesetzt.

[1]) **Ber. d. d. chem. Ges. 31**, 1295 (1898).

Digitized by Google

o-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester,

$C_6H_4(NO_2)CH:CH.NH.COOCH_3$.

9,6 g ($^1/_{20}$ Mol) o-Nitrozimtsäureamid werden aufgelöst in 270 ccm Methylalkohol, so weit abgekühlt, daß eben noch nichts auskrystallisiert, mit 65 ccm Natriumhypochloritlösung versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Farbe geht dabei allmählich von gelb in dunkelrot über. Man erwärmt, bis angesäuertes Jodkalium-Stärkepapier sich nicht mehr blau färbt und fällt das Urethan durch Wasser als gelbe Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bekommt man es rein in gelben Nadeln vom Schmelzp. 149—150°.

0,2009 g gaben 0,3956 CO_2 und 0,0781 H_2O.
0,1457 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4N_2$	Gef.
C	54,03	53,70
H	4,55	4,36
N	12,61	12,60

Der Körper ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Äther und Eisessig; ein wenig in heißem Wasser; unlöslich in Petroleumäther. Es ist gegen Säure und Alkalien beständiger als das nicht substituierte Derivat.

o-Nitrophenylacetaldehyd.

A. von Baeyer[1]) versuchte im Jahre 1880 diesen Aldehyd darzustellen, weil er ihn brauchte für eine Indolsynthese. Er ging aus von o-Nitrozimtsäure und versuchte diese Säure über die Orthonitrophenyloxyacrylsäure nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp in den Orthonitrophenylacetaldehyd umzusetzen; er bekam aber Produkte, die nicht in Indol überzuführen waren. Schillinger und Wleügel[2]) untersuchten diese Produkte näher und zeigten, daß Anthroxanaldehyd und Anthranil entstanden. Die Nitrogruppe hat also die Seitenkette

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2254 (1880).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222 (1883).

Digitized by Google

oxydiert. C. Forrer[1]) versuchte dann im Baeyerschen Laboratorium durch Nitrierung von Phenylacetaldehyd zum Zweck zu gelangen. Er bekam in sehr kleiner Quantität Blättchen vom Schmelzp. 100—106° und vermutete, daß es der gesuchte Aldehyd war. Das ist aber sicher unrichtig, da ich den Schmelzpunkt des Aldehyds bei 22—23° fand. A. von Baeyer sagt auch in seinem Vortrag[2]) im Jahre 1901 über Indigo: ... und es ist bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, diesen Körper darzustellen....

5 g o-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester wurden in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:9) eingetragen und Dampf eingeleitet. Die Reaktion verläuft sehr gut; es blieb ungefähr nichts im Kolben zurück. Es wurde so lange Dampf eingeleitet, bis eine Probe des übergehenden Destillats sich mit Lauge nur schwach rot färbte. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion, ein leicht gelbes Öl, siedete bei 133—135° unter 5 mm Druck. Ein Tropfen, in fester Kohlensäure und Äther abgekühlt, krystallisierte. Bei Impfung krystallisierte nun auch das Übrige in schwach gelb gefärbten sechsseitige Platten; sie wurden mit ein wenig kaltem Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Schmelzp. 22—23°.

0,1450 g gaben 0,3081 CO_2 und 0,0546 H_2O.
0,1591 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_7NO_3$	Gef.
C	58,18	57,95
H	4,24	4,18
N	8,48	8,55

Der Aldehyd löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. In heißem Wasser löst er sich besser.

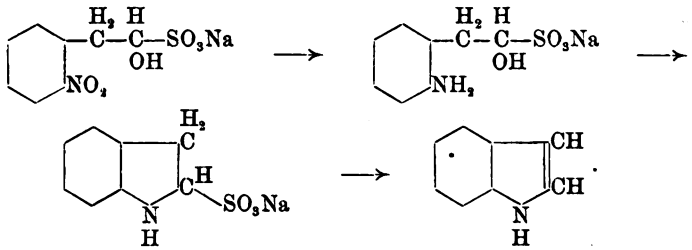
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 982 (1884).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, Sonderheft LVIII (1900).

Digitized by Google

Die wäßrige Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Charakteristisch für den Aldehyd ist die starke Rotfärbung der wäßrigen Lösung mit Lauge.

Wird der Aldehyd in Bisulfit gelöst mit Eisenpulver reduziert, so entsteht glatt Indol (vgl. unten).

Da Hesse[1]) gezeigt hat, daß Indol eine Bisulfitverbindung gibt, muß diese als Zwischenprodukt angenommen werden:



Der 1880 von v. Baeyer aufgestellte Plan zur Darstellung von Indol ist hiermit verwirklicht.

o-Nitrozimtsäurechloramid, $C_6H_4(NO_2)CH:CH.CONHCl$.

9,6 g fein gepulvertes o-Nitrozimtsäureamid wurden in einem Scheidetrichter mit 400 ccm Amylalkohol und 65 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt bis das Amid sich gelöst hat. Die wäßrige Lösung wurde von dem Amylalkohol getrennt und in verdünnte Essigsäure gegossen. Der größte Teil des Chloramides war noch in der amylalkoholischen Schicht gelöst. Sie wurde möglichst schnell einige Male mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt und der wäßrige Auszug in verdünnte Essigsäure abgelassen. Das ausgefällte weiße Chloramid wurde scharf abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Für die Analyse wurde es nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Man bekommt es in sternförmig gruppierten Nädelchen, die bei langsamem Erhitzen bei 142° unter Zersetzung schmelzen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2611 (1899).

Digitized by Google

0,1867 g gaben 0,1172 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_9H_7N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	15,67	15,53

Es ist unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform.

In reinem Zustand gibt es mit Lauge eine farblose Lösung, die sich aber bald gelb färbt und bei Erwärmung allmählich in orange übergeht, indem das carbaminsaure Salz entsteht.

$$C_6H_4(NO_2)CH:CH.CONNaCl + NaOH = C_6H_4(NO_2)CH:CH.NHCOONa + NaCl.$$

Die intramolekulare Atomverschiebung geht hier viel langsamer als bei dem Zimtsäurechloramid vor sich.

Bei längerem Kochen der Lösung wird sie dunkelrot, es entsteht Aldehyd.

Es gibt einige Tatsachen, die zeigen, daß in diesem Falle das ungesättigte Amin in saurer Lösung einigermaßen beständig ist. Löst man o-Nitrozimtsäurechloramid in Natronlauge, erwärmt vorsichtig, bis angesäuertes Jodkalium-Stärkepapier keine Blaufärbung mehr gibt und gießt in verdünnte Schwefelsäure, dann wird die Lösung farblos. Machen wir jetzt wieder alkalisch, dann entsteht eine dunkelrote Lösung. Wird nun wieder angesäuert, dann bekommt man ein gelbes Öl. Die fürs erste Mal angesäuerte Lösung läßt sich mit Äther nicht ausschütteln, enthält also wahrscheinlich einen basischen Körper. Die zum zweiten Male angesäuerte Lösung läßt sich dagegen sehr gut mit Äther extrahieren. Die wäßrige Lösung färbt sich nicht mehr mit Alkali. Der Äther hinterläßt bei Verdunstung ein rotes Harz, offenbar verharzten Aldehyd.

o-Nitrostyrylcarbaminsaures Barium.

Wenn man 2,1 g o-Nitrozimtsäurechloramid in 100 ccm 0,3 normal-Barytwasser löst und auf dem Wasserbade erwärmt, fängt bei etwa 55° das carbaminsaure Barium an in schönen orangeroten Nadeln auszukrystallisieren. Man hält noch einige Zeit bei 60—70°, kühlt ab, filtriert und

Digitized by Google

wäscht mit Wasser. Ausbeute fast quantitativ. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1113 g gaben 0,0394 $BaCO_3$.
0,1490 g „ 12,9 ccm Stickgas bei 14° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_6Ba$	Gef.
Ba	24,86	24,62
N	10,16	10,16

Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft das Salz.

Es löst sich in der Kälte ein wenig in Wasser mit stark gelber Farbe und verharzt beim Erhitzen, weil die Lösung nicht alkalisch ist.

Mit Säure entsteht ein rotes Harz, außer mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit, indem die schweflige Säure die Aldehydgruppe schützt.

o-Nitrophenylacetaldehydoxim.

1 g Bariumsalz wurde mit einer Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm Wasser geschüttelt, wobei es sich löste, indem das Oxim auskrystallisierte. Zum Schluß wurde zur Lösung des Oxims erhitzt, und heiß von einer Spur rotem Öl filtriert. Das beim Erkalten wieder auskrystallisierende Oxim wurde aus Wasser umkrystallisiert. Lange, feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 110°.

0,1242 g gaben 0,2418 CO_2 und 0,0507 H_2O.
0,0907 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 16° und 775 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8N_2O_3$	Gef.
C	53,33	53,10
H	4,44	4,54
N	15,55	15,53

Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, gut in Benzol.

Indol.

Zur Darstellung[1]) geht man am bequemsten vom o-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester aus. 5 g Ester werden aufgelöst in 70 ccm Alkohol, 90 ccm 25 prozentige

[1]) D. R.-P. Nr. 213713. Zentralbl. 1909 II, 1096.

Digitized by Google

Essigsäure zugegeben, auf 70° erwärmt und unter Rühren mit 3 g Eisenpulver versetzt, dann 140 ccm 30 prozentige Lauge hinzugefügt, und das Indol mit Dampf übergetrieben, das sich schon in dem Kühler als weiße Krystallmasse abscheidet.

0,1533 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 21° und 778 mm Druck.

	Ber. für C_9H_7N	Gef.
N	11,97	12,26

m-Nitrozimtsäureamid.

Dieses Amid war noch nicht dargestellt. 25 g Metanitrozimtsäure wurden mit 28 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte; dann wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das Säurechlorid blieb als gelbes Öl zurück. Es wurde, ohne weitere Reinigung, durch Auflösen in Benzol und Einleiten von Ammoniak in das Amid umgesetzt. Ausbeute 24 g rohes Amid. Zur Reinigung wurde aus Wasser umkrystallisiert und in kleinen weißen Nädelchen erhalten. Zur Analyse wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hieraus krystallisiert es in rautenförmigen und rechteckigen Blättchen vom Schmelzp. 195—196°.

0,1461 g gaben 0,3006 CO_2 und 0,0535 H_2O.
0,1567 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 15° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8N_2O_3$	Gef.
C	56,25	56,10
H	4,16	4,07
N	14,58	14,76

Das Amid ist löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und heißem Wasser; unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther.

m-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester.

21 g Amid wurden aufgelöst in 700 ccm Methylalkohol, so weit abgekühlt, daß noch gerade nichts auskrystallisierte, 143 ccm Natriumhypochloritlösung zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe mit

Digitized by Google

angesäuertem Jodkalium-Stärkepapier keine Blaufärbung mehr gab. Die orangerote Lösung wurde heiß filtriert und das Urethan mit Wasser als gelbe krystallinische Masse ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus Benzol umkrystallisiert, hellgelbe feine Nädelchen vom Schmelzp. 140°, löslich in Alkohol und Benzol.

0,1648 g gaben 0,3257 CO_2 und 0,0629 H_2O.
0,1432 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4N_2$	Gef.
C	54,03	53,90
H	4,55	4,19
N	12,61	12,89

m-Nitrophenylacetaldehyd.

4 g fein gepulverter m-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester wurden in 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:9) eingetragen und Dampf eingeleitet. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther verdampft; der Aldehyd krystallisiert aus dem feuchten Äther mit 1 Mol. Krystallwasser in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 78—79°. Die Ausbeute ist schlecht, da der Aldehyd mit Wasserdampf schwer flüchtig ist. Dadurch bleibt ein großer Teil zu lange mit der Säure in Berührung und verharzt. Bei der Veränderlichkeit dieser Klasse von Aldehyden ist es aber schwierig, sie ohne Dampfdestillation in reinem Zustand zu isolieren.

0,1493 g gaben 0,2880 CO_2 und 0,0636 H_2O.
0,1075 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 16° und 767 mm Druck.
0,1095 g „ 7,5 ccm „ „ 15° „ 751 mm „ .
0,1531 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0,0144 g H_2O.

	Ber. für $C_8H_7NO_3.H_2O$	Gef.
C	52,46	52,61
H	4,92	4,73
N	7,65	7,84 7,90
H_2O	9,83	9,41

Der krystallwasserhaltende Aldehyd ist löslich in Alkohol; ziemlich löslich in Äther; unlöslich in Benzol. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt er einen Silber-

Digitized by Google

spiegel. Die wäßrige Lösung des Aldehyds färbt sich mit Lauge gelb.

m-Nitrozimtsäurechloramid.

5 g feingepulvertes Amid wurden geschüttelt mit 250 ccm Amylalkohol und 34 ccm Natriumhypochloritlösung. Weitere Verarbeitung genau wie beim Orthoderivat. Es krystallisiert aus Eisessig in weißen, rautenförmigen Krystallen, die bei langsamem Erhitzen bei 178° unter Zersetzung schmelzen.

0,1931 g gaben (nach Carius) 0,1202 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	15,67	15,40

Die Lösung in Alkalien ist farblos; beim Stehen wird sie gelb durch Umsetzung in carbaminsaures Salz.

m-Nitrostyrylcarbaminsaures Barium.

Das aus 5 g Amid dargestellte Chloramid wurde in 350 ccm Barytwasser gelöst und nach dem Filtrieren erwärmt. Das carbaminsaure Salz krystallisiert in gelben, rechteckigen Blättchen aus. Die Umsetzung geht etwas langsamer als beim Orthoderivat. Das Salz verhält sich wie das Orthoderivat.

0,1725 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 18° und 775 mm Druck.
0,1801 g „ 0,0645 $BaCO_3$.

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_6Ba$	Gef.
N	10,16	9,73
Ba	24,86	24,90

m-Nitrophenylacetaldehydoxim.

Aus 5 g m-Nitrozimtsäureamid frisch dargestelltes Barytsalz wurde mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 250 ccm Wasser zusammengerührt. Die weitere Verarbeitung war genau wie beim Orthoderivat. Für die Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Weiße, sechsseitige Blättchen vom Schmelzp. 105—106°, leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Digitized by Google

0,1477 g gaben 0,2873 CO_2 und 0,0562 H_2O.
0,1210 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 15° und 773 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6N_2O_3$	Gef.
C	53,33	53,05
H	4,44	4,23
N	15,55	15,58

p-Nitrozimtsäureamid.

Über dieses Amid liegt nur eine, schon alte Angabe von Chiozza[1]) vor, die den Schmelzpunkt zu 155—160° angibt, was aber bestimmt unrichtig ist.

50 g p-Nitrozimtsäure wurden mit 60 g Phosphorpentachlorid und 20 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Säure sich gelöst hatte und sich keine Salzsäure mehr entwickelte. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abdestilliert, das zurückgebliebene Chlorid in Benzol aufgenommen, filtriert und Ammoniak eingeleitet. Zum Schluß wurde noch etwas Ammoniaklösung zugefügt, wodurch das Amid sich besser niederschlägt. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Amid wurde aus Alkohol umkrystallisiert, was zur Analyse noch zweimal wiederholt wurde. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 217°, in der Kälte wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

0,1936 g gaben 0,3992 CO_2 und 0,0691 H_2O.
0,1740 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 18° und 779 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8N_2O_3$	Gef.
C	56,25	56,24
H	4,16	3,97
N	14,58	14,76

p-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester.

2 g p-Nitrozimtsäureamid werden aufgelöst in 100 ccm Methylalkohol, 14 ccm Natriumhypochloritlösung zugefügt und so lange erhitzt, bis angesäuertes Jodkalium-Stärkepapier sich nicht mehr bläut. Die Lösung färbt sich, wie bei dem Orthoderivat, tiefrot. Die Umsetzung geht

[1]) Jahresbericht 1853, 433.

Digitized by Google

hier ziemlich langsam, so daß man einige Zeit im Sieden halten muß. Dadurch wird aber ein Teil des Urethans verseift und in verharzten Aldehyd umgewandelt. In Wasser gegossen scheidet sich das Urethan ab und wird aus Methylalkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 188° gewonnen, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,1422 g gaben 0,2855 CO_2 und 0,0589 H_2O.
0,1169 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 17° und 782 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4N_2$	Gef.
C	54,03	54,00
H	4,55	4,54
N	12,61	12,81

Den *p-Nitrophenylacetaldehyd* hat Lipp[1]) aus der p-Nitrophenyloxyacrylsäure dargestellt; er gibt den Schmelzpunkt zu 85—86° an und sagt, daß der Körper sehr veränderlich ist. Auch ich habe seiner Schwerflüchtigkeit mit Wasserdampf und seiner Veränderlichkeit wegen auf die Darstellung in größerer Quantität verzichtet. An ein wenig mit überhitztem Wasserdampf übergetriebenem Aldehyd konnte ich aber die Angaben von Lipp bestätigen. Für den Schmelzpunkt fand ich auch 85°. Mit Lauge färbt sich die wäßrige Lösung tiefrot. Das Oxim läßt sich dagegen bequem darstellen, siehe unten.

p-Nitrozimtsäurechloramid.

5 g feingepulvertes Amid wurden mit 300 ccm Amylalkohol und 34 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt. Weitere Verarbeitung genau wie beim Orthoderivat. Das Chloramid krystallisiert aus Eisessig in sternförmig gruppierten, weißen Nädelchen, die bei 169° unter Zersetzung schmelzen.

0,1991 g gaben (nach Carius) 0,1266 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	15,67	15,73

In reinem Zustand löst es sich farblos in Alkalien. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung orange. Macht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2647 (1886).

Digitized by Google

man sauer und dann wieder alkalisch, so wird die Farbe tiefrot, also genau wie beim Orthoderivat.

p-Nitrostyrylcarbaminsaures Barium.

Aus 5 g p-Nitrozimtsäureamid frisch dargestelltes Chloramid wurde mit 350 ccm Barytwasser geschüttelt und nach dem Filtrieren erhitzt. Das carbaminsaure Barium schlägt sich in feinen gelben Nädelchen nieder. Wegen des großen Überschusses an Baryt und weil man lange erhitzen muß, war das Salz nicht so rein wie das Orthoderivat.

0,2636 g gaben 0,1015 $BaCO_3$.
0,1519 g „ 0,0576 $BaCO_3$.

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_8Ba$	Gef.	
Ba	24,86	26,78	26,37

Die analysierten Salze waren von verschiedenen Darstellungen. Das Salz ist nicht umkrystallisierbar, daß aber unzweifelhaft ein Carbamat vorliegt, folgt aus der Umsetzung zum Oxim.

p-Nitrophenylacetaldehydoxim.

Aus 3 g Amid frisch dargestelltes Barytsalz wird mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 250 ccm Wasser angerührt. Das Salz löst sich auf und das Oxim krystallisiert aus, das aus Äther in langen Nadeln vom Schmelzp. 155° erhalten wird. Es ist löslich in Äther und Alkohol; unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,1467 g gaben 0,2870 CO_2 und 0,0582 H_2O.
0,1552 g „ 20,9 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$	Gef.
C	53.33	53,38
H	4,44	4,41
N	15,55	15,58

Digitized by Google

Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole;

von *L. Claisen* und *O. Eisleb.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingelaufen am 22. August 1913.)

Wie der eine von uns[1]) vor einiger Zeit mitteilte, wurde an den *Allyläthern mehrerer Phenole* die Beobachtung gemacht, daß dieselben sich sehr leicht, schon unterhalb ihrer Siedepunkte und so gut wie quantitativ, in die isomeren *Allylphenole* umlagern. β-Naphtholallyläther geht in Allyl-β-naphththol, Guajacolallyläther in Allylguajacol, Allyläthersalicylsäureester in Allylsalicylsäureester über; z. B.:

$$CH_3O.C_6H_4.OC_3H_5 = CH_3O.C_6H_3\begin{cases} C_3H_5 \\ OH \end{cases}.$$

Die Siedepunkte, die diese Allyläther zeigen, kommen also nicht ihnen selbst, sondern den aus ihnen entstandenen Allylphenolen zu.

Da bei den Phenolalkyläthern mit *gesättigten* Alkylen (Methyl, Äthyl usw.) solche Umlagerungen *nicht* zu erzielen sind, nimmt das *Allyl* hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der es vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wandert, eine *Ausnahmestellung* ein, wie sie übrigens auch in dem Verhalten der den Phenolallyläthern analog konstituierten O-Allylderivate der 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketone und Oxymethylenketone zutage tritt. Denn auch diese gehen beim Destillieren glatt in die isomeren C-Allylderivate über, während die entsprechenden O-Methyl- und O-Äthylderivate in der Hitze durchaus beständig sind.[2])

[1]) L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3157 (1912).

[2]) Einen Hinweis auf die größere Beweglichkeit des Allyls im Vergleich mit den gewöhnlichen Alkylen hätte man schon in dem Verhalten des Allylrhodanids finden können, das sich bekanntlich bei bloßem Destillieren in das zugehörige Senföl umlagert, während die sonstigen aliphatischen Rhodanide dies erst beim Überhitzen tun.

Digitized by Google

Von den entstandenen Produkten ergab sich, daß sie wirkliche *Allyl-* und nicht etwa Propenylphenole sind. Denn durch Erhitzen mit Kali konnten sie nochmals umgelagert und in die zugehörigen Propenylverbindungen verwandelt werden.

Als Ort für den Eintritt des Allyls ließ sich beim *β-Naphthol* die Orthostellung (α) ermitteln, deren Besetzung in diesem Falle ja auch zu erwarten war. Auffallender war schon, daß auch beim *Guajacol,* wo doch sonst gewöhnlich Parasubstitution erfolgt, das Allyl sich in die Orthostellung begibt. Für den *Salicylsäureester* blieb die Sache damals zweifelhaft, doch hat sich nachträglich ergeben, daß auch in diesem Falle von dem Allyl die Orthostellung[1]) gewählt wird.

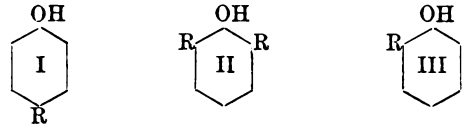
Hauptsächlich dieser Stellungsfrage wegen, dann aber auch um zu sehen, wie weit sich der Geltungsbereich der Reaktion erstreckt, haben wir noch zahlreiche andere Phenolallyläther (teils von einfachen Phenolen und deren Substitutionsprodukten, teils von Phenolcarbonsäureestern, teils von Phenolaldehyden) auf ihr diesbezügliches Verhalten untersucht. In keinem von den 17 Fällen hat die Reaktion versagt, durchweg trat sie mit großer Exaktheit und unter Gewährung einer ausgezeichneten Ausbeute ein. Die Allylphenole, von denen manche durch ihr Vorkommen in der Natur von Interesse sind, werden damit zu einer sehr leicht zugänglichen Körperklasse.

Natürlich waren die Beispiele so gewählt, daß die Umlagerung überhaupt möglich war; d. h. es wurden Phenole angewandt, die zur Aufnahme des Allyls mindestens *eine* der hier in Betracht kommenden Stellungen (Ortho oder Para) frei hatten. Also Phenole entweder vom Typus I mit *besetzter Para- und vollständig freier Orthostellung;* oder solche vom Typus II mit *freier Para- und vollständig besetzter Orthostellung;* oder endlich solche

[1]) Ortho und Para stets in bezug auf OH gemeint.

Digitized by Google

vom Typus III mit *zugleich freier Ortho- und Parastellung:*



Wie zu erwarten war, tritt bei den Allyläthern von I die Umlagerung sehr leicht ein, unter Bildung eines *Ortho*allylderivats. Aber auch bei denen von II ist sie unschwer zu bewirken und führt dann zu einem *Para*allylderivat. Das größte Interesse bot der Fall III, der zeigen mußte, ob das Allyl, wenn ihm *beide Orte zugleich* dargeboten sind, die Ortho- oder die Parastellung bevorzugt. Es ergab sich, daß unter diesen Verhältnissen die *Ortho*stellung gewählt wird, für die das Allyl also eine ausgesprochene Vorliebe hat.

Der Übertritt nach *Ortho* kann also als die *Regel*, der nach *Para* als die nur unter bestimmten Verhältnissen stattfindende *Ausnahme* bezeichnet werden. In dieser Hinsicht besteht eine gewisse Analogie dieser Umlagerungen mit denjenigen der phenolkohlensauren Salze, wo das aus dem Salz abdissoziierende Kohlendioxyd ja auch in die Orthostellung eintritt.

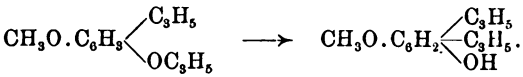
Hinsichtlich der Siedepunkte der Allylphenole ergab sich, daß sie meist und zum Teil beträchtlich höher liegen als die der Phenolallyläther, aus denen die Allylphenole erhalten waren.[1]) Dasselbe gilt von den spezifischen Gewichten. Eine auffallende Ausnahme bilden die Allyläther solcher Phenole, bei denen dem Hydroxyl eine negative Gruppe (NO_2, COOR, COH) benachbart ist; hier ist die Isomerisierung statt mit einem Aufstieg des Siedepunktes sogar mit einem Abfall verbunden.

Unter Umständen, d. h. wenn nach der ersten Allylierung noch ein weiterer Platz (Ortho oder Para) für den Eintritt von Allyl frei ist, kann die Umlagerung

[1]) Natürlich konnten hier nur die Vakuumsiedepunkte verglichen werden, da ja beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck die Allyläther ganz oder teilweise in die Allylphenole übergehen.

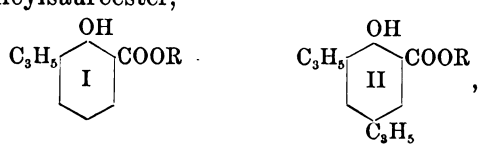
Digitized by Google

wiederholt werden. So läßt sich z. B. aus Monoallylguajacol durch nochmalige Allylierung am Sauerstoff und erneute Umlagerung mit guter Ausbeute Diallylguajacol gewinnen:

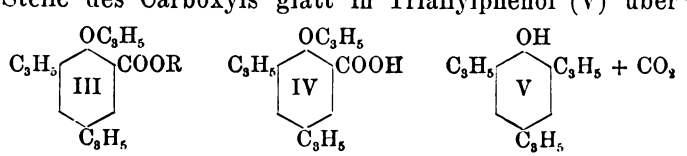


Besonders schön und glatt verlaufen die Umlagerungen bei den Allylätherderivaten der *Phenolcarbonsäureester*, *Phenolcarbonsäuren* und *Phenolaldehyde.* Als neues treten hier die *Carboxyl-* und *Formylverdrängungen* auf, durch die man imstande ist, der *ersten und zweiten* Allylierung oft noch eine *dritte* folgen zu lassen. Wenn nämlich an dem Platze, den das Allyl einnehmen möchte, Carboxyl oder die Aldehydgruppe (COH, Formyl) steht, so verhält sich der Allyläther ganz so, als ob die betreffende Stellung frei wäre. Mit Leichtigkeit werden die genannten Gruppen — die eine als *Kohlendioxyd*, die andere als *Kohlenmonoxyd* — aus dem Molekül verdrängt und durch Allyl ersetzt.

Angenommen z. B., man habe sich aus Salicylsäureester durch ein- und zweimalige Umlagerung Mono- und Diallylsalicylsäureester,



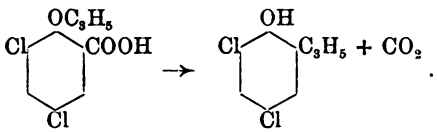
dargestellt, man habe dann nochmals allyliert zu Allylätherdiallylsalicylsäureester (III) und den letzteren zur entsprechenden Säure (IV) verseift, so geht diese, wenn man sie erhitzt, durch Wanderung des Allyls an die Stelle des Carboxyls glatt in Triallylphenol (V) über[1]):



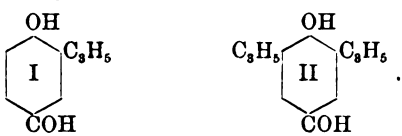
[1]) Näheres über diese Carboxylverdrängungen, namentlich darüber, daß es sich hier nicht um *vorherige* Abspaltung von

Digitized by Google

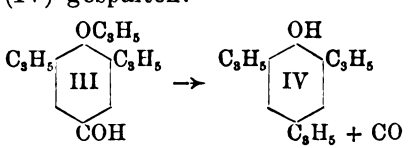
Statt wie hier erst in der dritten Phase, kann, je nach der Art der Allylätherphenolcarbonsäure, die Verdrängung auch schon in der ersten oder zweiten erfolgen. Allylätherdichlorsalicylsäure z. B., die *von vornherein* keinen Platz für die Aufnahme des Allyls frei hat, lagert sich beim Erhitzen *direkt* unter Kohlensäureabspaltung zu Allyldichlorphenol um:



Der Verdrängung des Carboxyls als Kohlendioxyd entspricht die des *Formyls* als *Kohlenmonoxyd.* Als Beispiel diene der Paraoxybenzaldehyd, der zunächst (bei der ersten und zweiten Umlagerung) in normaler Weise Mono- und Diallylderivat ergibt:



Allyliert man dann nochmals zu dem Allylätherderivat (III) und erhitzt dieses, so wird es unter Wanderung des Allyls an die Stelle des Formyls in Kohlenoxyd und Triallylphenol (IV) gespalten:

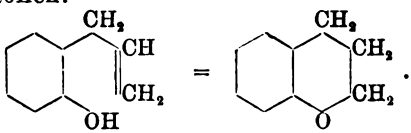


Der Umlagerung der Allyläther in die Allylphenole und der (schon bekannten) weiteren Umlagerung der letzteren in die Propenylphenole kann noch eine *dritte Umlagerung* angeschlossen werden, die sich allerdings

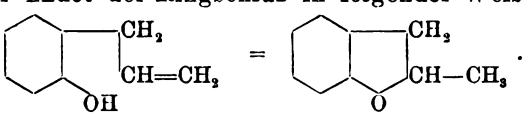
Kohlensäure und *erst nachträglichen* Eintritt von Allyl in die dadurch freigewordene Stellung handelt, siehe in der Einleitung des dritten Abschnitts.

Digitized by Google

nur auf die *Ortho*allylphenole bezieht. Wenn man die letzteren mit sauren Katalysatoren (z. B. mit salzsaurem Pyridin) kocht, so wandeln sie sich in alkaliunlösliche Isomere von niedrigerem Siedepunkte um. Von vornherein war wahrscheinlich, daß es sich hier um einen Ringschluß handelt, und zwar glaubten wir zunächst an die Bildung eines sechsgliedrigen Rings[1]) denken zu sollen:



Diese Ansicht hat sich aber nicht als richtig erwiesen, vielmehr findet der Ringschluß in folgender Weise statt:



Die entstehenden Körper sind also nichts anderes als *Dihydrocumarone* oder *Cumarane*[2]), für die sich auf diesem Wege eine sehr einfache und bequeme Darstellung ergibt.

Unter Einrechnung des als Ausgangspunkt dienenden Phenolallyläthers hat man also in jedem Einzelfalle drei bzw. (wenn ein o-Allylphenol vorliegt) vier Isomere: 1. *den Phenolallyläther*, 2. *das Allylphenol*, 3. *das Propenylphenol*, 4. *das Cumaran*.

Die Cumaran-Umlagerung wird erst in einer späteren Abhandlung beschrieben werden, da die Arbeiten darüber noch nicht beendet sind.

Der Beschreibung der einzelnen Umlagerungen seien einige Bemerkungen über die *Arbeitsmethode im allgemeinen* und über die dabei benötigten Materialien vorausgeschickt.

[1]) Über zwei bereits bekannte Vertreter dieser Klasse vgl. Harries und Busse, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 501 (1895) und 29, 375 (1896).

[2]) Zu den Cumaranen vgl. Alexander, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2409 (1892). Stoermer und Kahlert, ebenda 34, 1810 (1901). Stoermer und Göhl, ebenda 36, 2873 (1903).

Digitized by Google

1. *Darstellung von Allylbromid.*[1])

Kleinere Mengen lassen sich rasch und bequem nach folgendem Verfahren[2]) gewinnen, das allerdings in der Ausbeute (etwa 60 Proz. der Theorie) zu wünschen läßt. 100 g Wasser, 185 g Schwefelsäure, 220 g pulvriges Bromkalium und 100 g Allylalkohol werden unter Kühlung in einem geräumigen Kolben zusammengegeben und mit freier Flamme nicht zu langsam destilliert, bis kein Allylbromid mehr übergeht und der Kolbeninhalt gleichmäßig siedet. Nach Waschen mit Wasser und der sonstigen üblichen Reinigung resultieren etwa 120—125 g Allylbromid vom Siedep. 69—72°.

Viel besser ist die Ausbeute bei der schon von Merling und Jacobi[3]) empfohlenen Behandlung mit gasförmigem Bromwasserstoff. In *reinen* Allylalkohol leitet man unter Kühlung mit Wasser Bromwasserstoff ein, ungefähr $^1/_{10}$ mehr als die Theorie verlangt. Hierauf wird die Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten getrennt hat, eine Stunde unter Rückfluß gekocht, dann in Wasser gegossen und damit durchgeschüttelt. Das schwere Allylbromid hebt man ab, trocknet es über Chlorcalcium und destilliert mit Auffangen bei 70—71°. Die Ausbeute beträgt 85 Proz. der Theorie.

Für die Darstellung des Bromwasserstoffs fanden

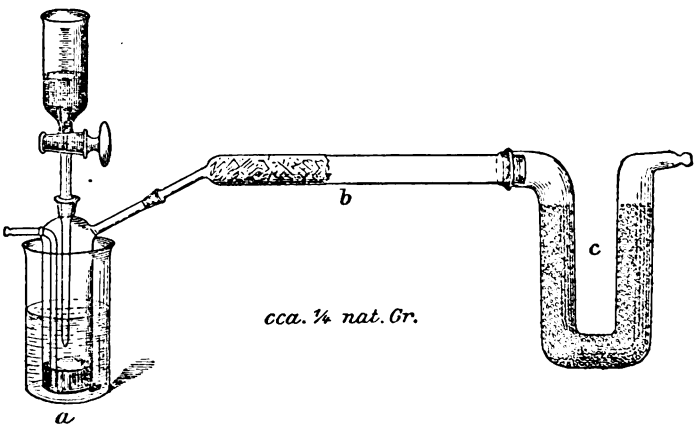
[1]) Für die freundliche Überlassung eines größeren Quantums Allylbromid und mancher anderer während der Arbeit gebrauchter Materialien sind wir den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. zu bestem Dank verbunden.

[2]) Vgl. auch Großheintz, Bull. Soc. chim. **30** [II], 98 (1878). Die geringere Ausbeute wird zum Teil dadurch aufgewogen, daß, weil ja ohnedies Wasser zugebracht wird, der billigere „technische" Allylalkohol verwandt werden kann, dessen Verunreinigung (wenigstens bei dem Kahlbaumschen Präparat) im wesentlichen nur aus Wasser besteht. Natürlich ist dann in der obigen Vorschrift der Wasserzusatz entsprechend zu verringern. — Das Waschwasser vom Allylbromid, den unverändert gebliebenen Allylalkohol enthaltend, kann bei der nächsten Darstellung zur Verdünnung der Schwefelsäure benutzt werden.

[3]) Diese Annalen **278**, 11 (1894).

Digitized by Google

wir die neuerdings empfohlene Synthese aus den Elementen sehr bequem und benutzten dabei den folgenden Apparat, der sich im Gebrauch bestens bewährt hat und daher wohl eine kurze Beschreibung verdient. Er besteht aus dem kleinen Fläschchen a, das mit zwei Schliffen versehen ist, um einerseits den graduierten (100 ccm fassenden) Tropftrichter aufzunehmen und andererseits das aus Jenaer Verbrennungsglas hergestellte, eine etwa 5 cm lange Schicht von platiniertem



Quarz enthaltende Rohr b anzuschließen. Dieses Rohr wird an der Stelle, wo der Quarz liegt, mit Drahtnetz umwickelt und durch einen Bunsenbrenner mittlerer Größe geheizt. Das Fläschchen wird durch ein Wasserbad auf 45° gehalten; durch das kleine Seitenrohr leitet man einen ziemlich raschen Wasserstoffstrom ein, am besten aus der Bombe und unter Zwischenschaltung einer Waschflasche mit Schwefelsäure, um die Geschwindigkeit zu kontrollieren. Nachdem der Quarz angeheizt ist, läßt man das Brom in die Flasche tropfen und zwar in solchem Tempo, daß es darin nicht höher als etwa 1 cm über die Mündung des Einleitungsrohrs steigt. Bei richtiger Regulierung des Gasstroms geht die Vereinigung zu Bromwasserstoff quantitativ vor sich. Damit bei allenfalls eintretenden Störungen kein Brom bis in die

Digitized by Google

Absorptionsflasche gelangt, ist an das Quarzrohr durch Gummidichtung ein U-Rohr (c) mit Perlen, die mit feuchtem roten Phosphor überzogen sind, angeschlossen. Ein Apparat von den angegebenen Dimensionen leistet stündlich 120—150 g Bromwasserstoff, so daß man mit seiner Hilfe bequem 1 kg Allylbromid in einem Tage darstellen kann. Da das Brom quantitativ in Bromwasserstoff übergeht, ergibt sich die Menge des letzteren aus der des verbrauchten Broms, die ja durch den graduierten Tropftrichter fortlaufend festgestellt wird; man hat also nicht nötig, die Vorlage so oft zu wägen, bis die geforderte Zunahme erreicht ist. Auch wird bei dieser Methode das Brom voll ausgenutzt, während es bei der sonst üblichen Darstellung des Bromwasserstoffs durch Zutropfen von Brom zu siedendem Benzol nur zur Hälfte in jenen verwandelt wird.

2. *Darstellung der Phenolallyläther.*

Wie der eine von uns[1]) vor langer Zeit mitgeteilt hat, können Acylierungen (O-, N- und C-Acylierungen) leicht und bequem dadurch erzielt werden, daß man die zu acylierende Substanz (Phenol, Amin, 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketon) in einem passenden Solvens mit Kaliumcarbonat und dem betreffenden Säurechlorid kocht. Damals wurde schon bemerkt, daß sich nach demselben Prinzip auch *Alkylierungen* ausführen lassen; beispielsweise konnten Diketone durch Erwärmen mit Kaliumcarbonat und Alkyljodiden sehr schön und glatt in die Mono- und Dialkylderivate verwandelt werden.

Dieses letzteren Verfahrens haben wir uns jetzt dazu bedient, um aus den Phenolen die Allyläther, die wir für die Umlagerungen brauchten, darzustellen[2]):

$$R.OH + C_3H_5Br + K_2CO_3 = R.OC_3H_5 + KBr + KHCO_3.$$

[1]) L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3182 (1894); diese Annalen **291**, 61 (1896).

[2]) Natürlich können *andere* Phenolalkyläther auf entsprechende Weise ebenso leicht erhalten werden. Auch für sonstige O-Alky-

Digitized by Google

Das betreffende Phenol wird in einem geeigneten Lösungsmittel, am besten in Aceton, mit feingepulvertem Kaliumcarbonat und Allylbromid auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis die Umsetzung beendet ist. Von Kaliumcarbonat und Allylbromid[1]) wird eine Kleinigkeit mehr genommen, als die Theorie verlangt (siehe die Gleichung). Von Aceton ungefähr das gleiche Gewicht wie von dem angewandten Phenol, oder soviel, daß mit dem zunächst sich bildenden Kaliumsalz des Phenols ein dicker Brei entsteht; zuviel Aceton ist zu vermeiden, da die Mischung dann sehr stark stößt. Bei Umsetzungen, die weniger leicht erfolgen, kann das Aceton durch das höhersiedende Methyläthylketon (technisches Produkt) ersetzt werden, doch reichten wir in allen in dieser Abhandlung beschriebenen Fällen mit dem Aceton aus. Nicht anwendbar ist Aceton bei den Phenolaldehyden, da es sich mit diesen zum Teil kondensiert; statt seiner muß Alkohol genommen werden.

Zur Beurteilung des Fortgangs und des Endes der Umsetzung entnimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, schüttelt sie mit Petroläther und Natronlauge und sieht, ob aus der letzteren beim Ansäuern noch Phenol ausfällt. Die Zeitdauer ist natürlich verschieden; 4 bis 8 Stunden kann als Durchschnitt gelten. Schwach saure Phenole reagieren wegen der trägeren Bildung ihrer Kaliumsalze langsamer als stärker saure; schon beim Salicylsäureester zieht sich die Umsetzung ziemlich lange hin.[2]) An dem Mangel an Acidität findet die Anwendung der Reaktion auch ihre Grenze; für so schwach saure

---

lierungen (von Oxymethylenverbindungen, Isonitrosokörpern usw.) hat sich das Verfahren als sehr brauchbar erwiesen.

[1]) Bei billigen Phenolen, bei denen es auf einen Verlust nicht ankam, wurde von dem Allylbromid, um es völlig auszunutzen, etwas *weniger* als die berechnete Menge verwandt.

[2]) Andererseits mag bei *sehr stark* sauren Phenolen die festere Bindung des Kaliums der Umsetzung mit dem Allylbromid hinderlich sein. Ein *mittlerer* Grad von Acidität ist für die Reaktion wohl am günstigsten.

Digitized by Google

Phenole wie o-Kresotinsäureester und C-Allylsalicylsäureester ist sie kaum noch zu gebrauchen, die Allylierung muß da mit Natriumalkylat und Allylbromid vorgenommen werden.

Nach beendeter Umsetzung gibt man Wasser und Petroläther[1]) zu, trennt die Schichten und schüttelt die petrolätherische gut mit Natronlauge durch. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Pottasche wird alles Flüchtige aus dem Wasserbade, zuletzt unter Evakuieren, abdestilliert. Alsdann ist der Allyläther so gut wie rein und für die Umlagerung ohne weiteres zu gebrauchen. Wenn wir die gewonnenen Allyläther noch durch Destillation reinigten, so geschah dies nur zu dem Zweck, um ihre Siedepunkte und Dichten mit denen der Umlagerungsprodukte zu vergleichen. Selbstverständlich muß die Destillation im Vakuum vorgenommen werden, da ja beim Sieden unter gewöhnlichem Druck gänzliche oder teilweise Umlagerung erfolgt.

Die Ausbeuten an Allyläther sind fast stets quantitativ.

3. *Ausführung der Umlagerung.*

Von den in dieser Arbeit beschriebenen Umlagerungen finden einige beim Siedepunkt des betreffenden Allyläthers, die meisten aber schon unterhalb desselben statt. Erhitzen unter Druck (im Rohr) war in keinem Falle notwendig, ebensowenig der Zusatz eines Katalysators. Die Bildung von Nebenprodukten ist in der Regel sehr gering.

Als Optimum für die Umlagerung kann im großen Durchschnitt[2]) die Temperatur von etwa 230—250° be-

[1]) bzw. gewöhnlichen Äther, wenn der entstandene Allyläther in Petroläther nicht ganz leicht löslich ist.

[2]) Mit einigen Ausnahmen nach der einen und der anderen Seite; beispielsweise finden die „Carboxylverdrängungen" (Eintritt des Allyls an Stelle von Carboxyl) in der Regel schon bei 120 bis 200° statt.

Digitized by Google

zeichnet werden. Bei ihr findet die Umwandlung gewöhnlich sehr rasch (in einigen Sekunden bis höchstens einigen Minuten) und unter starker, oft bis zu freiwilligem Aufkochen führender Selbsterwärmung statt. *Langsam* kann sie aber auch schon bei *niedrigerer* Temperatur bewirkt werden, beim Eugenolallyläther z. B. durch einstündiges Erhitzen auf 200°, beim o-Nitrophenolallyläther durch mehrstündiges Erhitzen auf 180°.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß für die größere oder geringere Leichtigkeit der Umlagerung in den einzelnen Fällen außer der chemischen Natur des betreffenden Allyläthers auch die Lage von dessen Siedepunkt sehr in Betracht kommt. Wenn z. B. o-Kresolallyläther, um in Allylkresol überzugehen, etwa 1 Stunde lang stark gekocht werden muß, während Eugenolallyläther sich schon 50° unterhalb seines Siedepunktes und binnen wenigen Sekunden vollständig in Allyleugenol verwandelt, so ist für diesen Unterschied weniger die chemische Verschiedenheit der beiden Allyläther verantwortlich zu machen als vielmehr der Umstand, daß sich beim o-Kresolallyläther wegen des zu niedrigen Siedepunktes (207°) die für die *rasche* Umwandlung nötige Temperatur (etwa 230—250°) nicht erreichen läßt; die Umlagerung *kann* also hier nur *allmählich* erfolgen.

Man hat also einerseits niedriger siedende Phenolallyläther (allerdings nur wenige: den gewöhnlichen Phenolallyläther $C_6H_5.OC_3H_5$, die Kresolallyläther und den p-Chlorphenolallyläther), die bei rascher Destillation noch ihren *eigenen* Siedepunkt zeigen und erst durch andauerndes Kochen in die Allylphenole übergehen; und andererseits schwerer flüchtige Phenolallyläther, die *keinen selbständigen* Siedepunkt mehr haben, weil sie, bevor die Destillationstemperatur erreicht ist, schon in die isomeren Allylphenole umgewandelt sind.

Je nachdem gestaltet sich die Ausführung der Umlagerung etwas verschieden. In dem ersten Falle, bei den Allyläthern von niedrigerem Siedepunkt, wird unter

Digitized by Google

Beobachtung der Temperatur durch ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer so lange über freier Flamme gekocht, bis sich der Siedepunkt von dem des Allyläthers auf den des Allylphenols gehoben hat, bis also das langsam ansteigende Thermometer stationär geworden ist.

In dem anderen Falle, wo die geringere Flüchtigkeit des Allyläthers das Erreichen des Optimums ohne weiteres gestattet, wird behufs besserer Erkennung des Umwandlungspunktes besser im Ölbade erhitzt. Die Temperatur wird rasch gesteigert, bis das Vorauseilen des inneren Thermometers gegenüber dem äußeren (oft um 40—50°) die eintretende Selbsterwärmung anzeigt; häufig stellt sich auch ein vorübergehendes Aufkochen ein. Auf diesem Punkt wird die Ölbadtemperatur einige Zeit gehalten und zum Schluß noch so weit erhöht, daß das Allylphenol für einige Augenblicke ins Sieden kommt.

Manchmal empfiehlt es sich (die Bildung von Nebenprodukten wird dadurch eingeschränkt), auch bei diesen schwerer flüchtigen Allyläthern die Umlagerung nicht rasch bei höherer, sondern langsam bei niedrigerer Temperatur verlaufen zu lassen oder sie in einem Lösungsmittel von passendem Siedepunkt vorzunehmen. Für das *eine* sind schon Beispiele angegeben worden; für das *andere* findet man sie bei den Umlagerungen der Allyläther des p-Nitrophenols und Oxyazobenzols.

Bei den Verdrängungsreaktionen, also bei den unter Austritt von Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd erfolgenden Umlagerungen mancher Phenolaldehydallyläther und Allylätherphenolcarbonsäuren, gibt das abgespaltene Gas, wenn man es während des Erhitzens in einem Eudiometer auffängt, einen sehr guten Anhalt für den Fortgang und das Ende des Prozesses. Durch die Messung des Gases nach Schluß des Erhitzens erfährt man sofort, ob die Reaktion vollständig verlaufen ist oder nicht.

Nach beendeter Umlagerung prüft man, ob das Produkt in Alkali völlig löslich ist. Wenn dies der Fall,

Digitized by Google

kann man es sogleich destillieren. Andernfalls muß es durch Lösen der Gesamtmenge in Alkali und Ausschütteln erst von den alkaliunlöslichen Beimengungen (unverändert gebliebenem Allyläther oder während des Erhitzens entstandenen Nebenprodukten) befreit werden. Hier hat man meist etwas Verlust dadurch, daß die Allylphenole, weil durchweg nicht sehr sauer[1]), von dem Alkali in nicht unbeträchtlicher Menge an das Ausschüttelungsmittel abgegeben werden. Bei einigen von ihnen ist die Acidität so gering, daß sie sich schon bei bloßem Erwärmen der alkalischen Lösung großenteils wieder abscheiden. Man dränge also die Dissoziation durch Anwendung von vieler und ziemlich starker Lauge (besser Kali- wie Natronlauge), Abkühlen mit Eiswasser und Ausschütteln mit Petroläther (statt mit gewöhnlichem Äther) möglichst zurück, schüttle auch den abgetrennten Petroläther nochmals mit Alkali aus. Aus der alkalischen Lösung wird dann das Phenol wieder in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert, wobei es in sehr engen Grenzen übergeht.

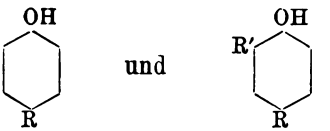
Vereinzelt wurde bei den Umlagerungen die Rückbildung kleiner Mengen des ursprünglichen (allylfreien) Phenols bemerkt; so beim Vanillinallyläther, der außer Allylvanillin auch etwas Vanillin ergab.

Erster Abschnitt: Die Allylumlagerung bei Phenolen mit besetzter Parastellung.

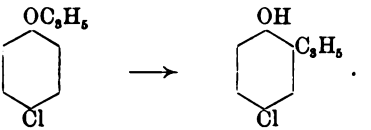
Phenole mit besetzter Para- und ganz oder teilweise freier Orthostellung

[1]) Mit Ausnahmen natürlich; die allylierten Phenolaldehyde und der Allyl-p-oxybenzoesäureester sind sogar recht stark sauer. Dagegen ist beim Allylsalicylsäureester und Allyl-o-kresotinsäureester die Acidität wieder so gering, daß hier weder die Prüfung auf völlige Löslichkeit in Alkali noch die oben erwähnte Reinigung durch Lösen in Alkali und Ausschütteln mit Petroläther angewandt werden kann. Glücklicherweise verläuft gerade in diesen beiden Fällen die Umlagerung so glatt und vollständig, daß eine weitere Reinigung der Produkte nicht nötig ist.

Digitized by Google



bieten für die Allylumlagerung den einfachsten Fall, weil das Allyl hier *nur in die Orthostellung* treten kann, z. B.:



Von solchen Phenolen wurde untersucht: *p-Chlor-*, *p-Brom-*, *p-Nitrophenol*, *Oxyazobenzol*, *p-Kresol* und *Eugenol*.[1]) Bei allen findet die Umlagerung sehr leicht statt. Die Bedingungen, unter denen sie erfolgt, die gewonnenen Ausbeuten und die Siedepunktssteigerungen beim Übergang der Allyläther in die isomeren Allylphenole sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet höher als der Allyläther um
p-Chlorphenolallyläther	bei längerem Kochen (20—25 Minuten)	fast quantitativ	18°[2])
p-Bromphenolallyläther	bei kurzem Kochen (einige Minuten)	fast quantitativ	17°
p-Nitrophenolallyläther	bei kurzem Erhitzen auf 260°, bei längerem in einem Lösungsmittel auf 230°	etwa 40 Proz.	30°

[1]) Zu derselben Klasse gehört auch das β-Naphthol, über dessen Verhalten schon in der ersten Mitteilung berichtet worden ist.

[2]) Die Siedepunktsunterschiede beziehen sich auf die Siedepunkte im Vakuum. — Auch die spez. Gewichte, soweit sie bestimmt wurden, sind bei den hier angeführten Allylphenolen höher als bei den entsprechenden Allyläthern.

Digitized by Google

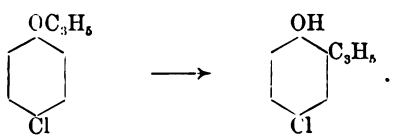
Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet höher als der Allyläther um
Oxyazobenzolallyläther	bei längerem Erhitzen in einem Lösungsmittel auf 230°	etwa 70 Proz.	—
p-Kresolallyläther	bei etwa einstündigem Kochen	etwa 80 Proz.	21°
Eugenolallyläther	beim Kochen momentan, bei 200° in etwa 1¼ Stunde	etwa 70 Proz.	9°

I. Parachlorphenol.

Zur Darstellung des *Allyläthers*, $Cl.C_6H_4.OC_3H_5$, wird p-Chlorphenol mit Allylbromid (1,1 Tln.), Kaliumcarbonat (1,1 Tln.) und Aceton (1,3 Tln.) 4 Stunden lang gekocht. Dann gibt man Wasser zu, nimmt mit Äther auf, wäscht mit Natronlauge und Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert im Vakuum. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der Allyläther ist ein farbloses Öl von starkem Anisgeruch und der Dichte 1,131 bei 15°. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 232—234°, hinterläßt aber einen Rückstand, der schon aus umgelagertem Produkt besteht. Im Vakuum (12 mm) siedet er unzersetzt bei 106—107°.

Umlagerung des Allyläthers in o-Allyl-p-chlorphenol,



Läßt man den Allyläther am Rückflußkühler sieden unter Beobachtung der Temperatur durch ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer, so sieht man, wie letzteres stetig, pro Minute um ungefähr einen Grad,

Digitized by Google

steigt. Nach 20—25 Minuten ist eine Siedetemperatur von 256° erreicht, die sich bei weiterem Kochen nicht oder nur wenig mehr ändert. Beim Destillieren geht fast alles bei 256—260° über. Das Destillat, ein wasserhelles Liquidum, erstarrt nach einigem Stehen oder sofort beim Abkühlen mit Eiswasser zu einer krystallinischen Masse, die in Natronlauge klar löslich ist. Die Umwandlung ist also eine vollständige. — Bei Ausführung der Operation in größerem Maßstab achte man darauf, daß nicht länger als nötig gekocht wird, und destilliere statt unter gewöhnlichem unter vermindertem Drucke ab, da sich sonst das Phenol doch etwas zersetzt. Die Ausbeute ist ausgezeichnet und das Produkt, nachdem man es durch Abpressen von einer Spur anhaftenden Öls befreit hat, sofort rein.

0,6465 g gaben 0,5525 AgCl.

	Ber. für C_9H_9ClO	Gef.
Cl	21,04	21,14

o-Allyl-p-chlorphenol ist eine farblose strahlig-krystallinische Masse, ähnlich erstarrtem Phenol. Aus Petroläther krystallisiert es nach Einstellen in eine Kältemischung in feinen Prismen vom Schmelzp. 48°. Als Siedepunkte wurden beobachtet: 124—125° (12 mm) und 137° (18 mm), das Phenol siedet also etwa 20° höher als der Allyläther. Die Dichte in flüssigem (unterkühltem) Zustand ist 1,171 bei 15°, also ebenfalls beträchtlich höher als die des Allyläthers. Der Geruch ist schwach phenolartig. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid olivgrün gefärbt.[1])

Beim Schütteln des Phenols mit Natronlauge und p-Nitrobenzoylchlorid scheidet sich ein gleich fest werdendes *p-Nitrobenzoat* $Cl.C_6H_3(C_3H_5).O.CO.C_6H_4.NO_2$ ab, das nach dem Umlösen aus starker Essigsäure bei 82° schmilzt.

[1]) Die Eisenchloridfärbungen beziehen sich überall auf die *alkoholische* (nicht auf die wäßrige) Lösung.

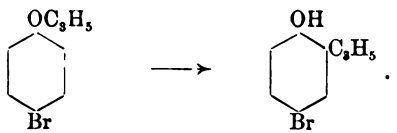
Digitized by Google

0,2755 g verbrauchten zur Reduktion 52,5 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}ClNO_4$	Gef.
NO_2	14,49	14,61

II. Parabromphenol.

Die Darstellung des *Allyläthers*, $Br.C_6H_4.OC_3H_5$, erfolgte analog wie beim Chlorphenol und verlief ebenso glatt wie dort. Der Allyläther ist ein angenehm anisartig riechendes, wasserhelles Liquidum vom Siedep. 126° (14 mm). Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert ihn schon zum großen Teil in *o-Allyl-p-bromphenol* um:



Zur Gewinnung des letzteren wird unter Rückfluß gekocht, bis ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer von 250° auf 274° gestiegen ist. In wenigen Minuten ist diese Endtemperatur erreicht. Beim Destillieren geht fast alles bei 274—280° über, und zwar als farblose Flüssigkeit, die sich aber, wo sie mit Luft in Berührung kommt, leicht ins Blauviolette färbt.[1]) Beim Abkühlen erstarrt sie zu einer phenolähnlichen Masse; in Natronlauge löst sie sich bis auf eine geringe Trübung.

Völlig reinigt man durch Lösen des Rohprodukts in Natronlauge, Ausschütteln mit Petroläther, Zusatz von Salzsäure, Aufnehmen mit Äther, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation im Vakuum. Siedep. 142—144° (14 mm). Farblose strahlig-krystallinische Masse von unangenehmem Halogenphenolgeruch; aus Petroläther haarfeine lange Prismen vom Schmelzp. 50°. Eisenchloridfärbung schwach und wenig charakteristisch (schmutzig-grün).

[1]) Dieselbe Neigung zur Blaufärbung zeigt auch das Allylchlorphenol.

Digitized by Google

0,2469 g gaben 0,2172 AgBr.

	Ber. für C_9H_9OBr	Gef.
Br	37,52	37,44

III. Paranitrophenol.

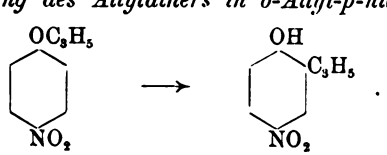
Der *Allyläther*, $NO_2.C_6H_4.OC_3H_5$, zu dessen Darstellung Spiegel und Sabbath[1]) mehrstündiges Erhitzen von p-Nitrophenolkalium mit Alkohol und Allyljodid auf 170—180° nötig fanden, kann viel einfacher und bequemer durch Kochen des in der doppelten Menge Aceton gelösten Nitrophenols mit der erforderlichen Menge Kaliumcarbonat und Allylbromid erhalten werden. Nach 8 Stunden ist die Umsetzung beendet. Das mit Natronlauge und Wasser gewaschene Produkt wird im Vakuum destilliert: Siedep. 160° (12 mm). Das Destillat erstarrt sogleich zu einer schwach gelblichen, prismatisch-krystallinischen Masse, die nach dem Abpressen weiß wird. Die Ausbeute an destilliertem Produkt entspricht der Theorie. — Eine Titration nach Knecht und Hibbert ergab:

0,3395 g verbrauchten zur Reduktion 112 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gef.
NO_2	25,69	25,29

Die von Spiegel und Sabbath gegebene Beschreibung des Äthers können wir nicht ganz bestätigen. Der Geruch ist nicht lauchartig, sondern an Phenetol und Nitrobenzol erinnernd. Der Schmelzpunkt liegt nicht bei 36°, sondern bei 18,5°. Die Substanz zersetzt sich auch nicht bei 140°, sondern kann im Vakuum bei 160° unverändert destilliert werden.

Umlagerung des Allyläthers in o-Allyl-p-nitrophenol,



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1940 (1901).

Digitized by Google

Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme setzt plötzlich ein Aufsieden ein, währenddessen das ganze zu einer dunklen teerigen Masse wird, aus der nichts Krystallisierbares herauszuholen ist.

Ein besseres Resultat ergab sich, als wir den Allyläther durch ein im Ölbad auf 260° erhitztes U-förmiges Rohr von 4—5 mm lichter Weite langsam durchfließen ließen. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde im Vakuum (11 mm) destilliert, wobei ziemlich alles bei 160—190° überging; die letzten Anteile erstarrten. Zum Schluß, als nur wenig mehr im Kolben vorhanden war, trat explosionsartige Zersetzung ein. Das Destillat mochte etwa zur Hälfte aus unverändertem Nitrophenolallyläther, zur anderen Hälfte aus dem Umlagerungsprodukt bestehen. Zur Gewinnung des letzteren wurde mit Natronlauge und Äther behandelt und das Phenol aus der abgetrennten alkalischen Lösung mit Säure gefällt. Mit Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet verblieb es nach der Entfernung des Lösungsmittels als eine noch etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse. Ein Teil davon wurde destilliert: Siedep. 190° bei 11 mm, also etwa 30° höher als der des Allyläthers; das hellgelbe Destillat wurde sofort wieder fest. Ein anderer Teil wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin gereinigt; das nunmehr rein weiße Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3000 g gaben 21,6 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.
0,2700 g verbrauchten zur Reduktion 89,1 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gef.
N	7,82	8,17
NO_2	25,69	25,30

Die Ausbeute betrug etwa 30 Proz.; durch Wiederholung der Operation mit dem zurückgewonnenen unveränderten Allyläther würde sie sich wohl auf 40 bis 50 Proz. gesteigert haben. Mißlich und unter Umständen gefährlich ist die bei der ersten Rohdestillation ein-

Digitized by Google

tretende explosive Zersetzung des Rückstandes. Es empfiehlt sich also nicht ganz bis zu Ende zu destillieren oder aber das folgende Verfahren einzuschlagen, bei dem die Umlagerung in einem Verdünnungsmittel vorgenommen wird und eine Destillation des Rohproduktes (das Reinprodukt destilliert unzersetzt) nicht nötig ist.

Aus käuflichem Petroleum (Kaiseröl) destilliert man Niedrigersiedendes so lange ab, bis ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer 230° zeigt. Zu 10 Tln. dieses Petroleumrückstandes bringt man 1 Tl. Nitrophenolallyläther und läßt etwa $1^1/_2$ Stunde unter Rückfluß sieden. Während des Erkaltens setzt sich etwas teerige Substanz an den Wänden an. Von ihr gießt man die noch lauwarme Lösung ab, die beim Stehen einen Teil des entstandenen Phenols krystallinisch abscheidet. Den an der Kolbenwandung verbliebenen Absatz kocht man mehrmals mit Ligroin aus. Aus beidem, dem Petroleum und dem Ligroin, holt man dann das Allylnitrophenol mit Natronlauge heraus, die sich dabei durch irgendwelche Beimengung des Phenols dunkelgrün färbt. Nun fällt man mit Essigsäure, läßt 1—2 Tage stehen, bis alles erstarrt ist, saugt ab und krystallisiert aus heißem Ligroin um.

Auch bei diesem Verfahren kommt man mit der Ausbeute nicht über 30—40 Proz. hinaus.

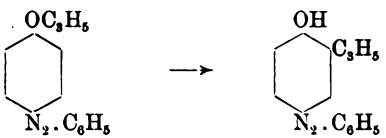
Das *o-Allyl-p-nitrophenol* schmilzt bei 79°. Aus heißem Ligroin krystallisiert es in farb- und geruchlosen, nach dem Auftrocknen silberglänzenden Blättern und Blättchen, die sich beim Aufbewahren etwas gelblich färben. Gut umkrystallisierbar ist es auch aus heißem Tetrachlorkohlenstoff. In den Alkoholen sowie in Äther, Chloroform und Essigester ist es leicht löslich, etwas auch in heißem Wasser. Natronlauge und konz. Natriumcarbonat lösen es leicht mit goldgelber Farbe.

Digitized by Google

IV. Oxyazobenzol.

Oxyazobenzol wurde mit der gleichen Menge Aceton und einem kleinen Überschuß von Kaliumcarbonat und Allylbromid 6 Stunden lang gekocht. Beim Eintragen in Wasser, das mit etwas Natronlauge versetzt war, schied sich eine orangefarbene krystallinische Masse ab, die abgesaugt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der so in fast theoretischer Menge gewonnene *Oxyazobenzolallyläther*, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OC_3H_5$, stellte lockere gelbrote Nadeln und flache Prismen vom Schmelzpunkt 52° dar.

Umlagerung des Allyläthers in o-Allyl-oxyazobenzol (o-Allyl-p-benzolazophenol),



Beim Erhitzen des Allyläthers für sich tritt stürmisches Aufkochen ein unter Verbreitung eines kohlenwasserstoffartigen Geruchs und völliger Verharzung der Masse. Mäßigt man aber die Reaktion durch Zusatz eines Verdünnungsmittels, so verläuft sie ziemlich glatt und gibt etwa 70 Proz. von dem gewünschten Produkte.

Zu 300 ccm des bei der vorigen Umlagerung (p-Nitrophenol) erwähnten Petroleumrückstandes vom Rückflußsiedepunkt 230° bringt man 30 g Oxyazobenzolallyläther, erhitzt langsam bis zu schwachem Sieden und erhält darin $^1/_2$—1 Stunde. Die zunächst rote Farbe der Lösung schlägt um 200° in dunkel gelbbraun um; etwas harzige Substanz setzt sich während des Kochens an der Kolbenwandung an. Hiervon gießt man die im übrigen klare Lösung, nachdem sie sich auf Lauwärme abgekühlt hat, ab, worauf sie fast sofort zu einem dicken, gelben, krystallinischen Brei erstarrt. Durch Zumischen von Petroläther wird die Ausscheidung vervollständigt

Digitized by Google

und dann abgesaugt. Der Mutterlauge kann durch Ausschütteln mit Natronlauge noch eine ziemliche Menge des Umlagerungsproduktes entzogen werden. Ein weiteres Quantum davon erhält man, indem man mit der Mutterlauge, nachdem man sie getrocknet und den Petroläther wieder abdestilliert hat, das längere Erhitzen auf 230° wiederholt. Alles in allem lassen sich etwa 24 g gewinnen, die man durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin und, wenn dies nötig sein sollte, durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Filtration und Ausfällen mit Essigsäure reinigt.

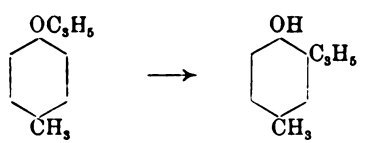
0,1736 g gaben 16,9 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.
0,2125 g verbrauchten zur Reduktion 35,7 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$	Gef.	
N	11,77	11,46	11,77

o-Allyl-oxyazobenzol krystallisiert aus heißem Ligroin in gelben, gewöhnlich zu voluminösen Halbkugeln vereinigten Nadeln und feinen Prismen. Es schmilzt bei 97—98°. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich mit gelbroter Farbe, die viel heller ist als die Lösungsfarbe des gewöhnlichen Oxyazobenzols. Natronlauge löst leicht mit gelbbrauner Farbe; auch Natriumcarbonat löst in der Hitze reichlich, doch krystallisiert beim Erkalten das *freie* Phenol, nicht etwa das Natriumsalz, aus. — Ein nach Schotten-Baumannscher Methode leicht zu erhaltendes *Benzoylderivat* bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, glänzende, braunrötliche Kryställchen vom Schmelzp. 92°.

Über eine andere Bildungsweise dieses Allyloxyazobenzols, aus o-Allylphenol durch Kupplung mit Benzoldiazoniumsalz, vgl. im späteren, unter Salicylsäure.

V. Parakresol.



Digitized by Google

p-Kresolallyläther ist ein farbloses, anisartig riechendes Liquidum mit der Dichte 0,967 (15°) und den Siedepunkten 91° (12 mm) und 211—213° (751 mm).

Zur Erzielung der Umlagerung wurden 63 g des Allyläthers unter Rückfluß sieden gelassen. Innerhalb einer Stunde stieg das Thermometer[1]) von 211° auf 235° und blieb dann konstant. Nun wurde rasch abdestilliert, wobei alles bis auf einen geringen Rückstand bei 234—240° überging. Beim Lösen des Destillats in Natronlauge verblieb eine ölige Trübung, die durch Ausschütteln mit Petroläther beseitigt wurde. Aus der Natronlauge mit Säure wieder abgeschieden, siedete das Phenol (42 g) jetzt scharf bei 112° (12 mm). — Bei einer Darstellung in größerem Maßstabe wurden aus 216 g p-Kresol 237 g reines Allylkresol, entsprechend 80 Proz. der Theorie, erhalten.

0,2380 g gaben 0,7086 CO_2 und 0,1742 H_2O.
0,2824 g „ 0,8400 CO_2 „ 0,2060 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.	
C	81,03	81,20	81,12
H	8,17	8,19	8,16

o-Allyl-p-kresol ist ein wasserhelles Öl von phenolähnlichem Geruch und der Dichte 1,006 bei 15°. Es siedet bei 236—238° (751 mm), also 25° höher als der Allyläther. Von Eisenchlorid wird es schwach grünlich gefärbt.

Das *p-Nitrobenzoat*, Schmelzp. 69°, krystallisiert aus heißer Essigsäure in Nädelchen, aus heißem Benzin in kurzen Prismen und gestreckten Täfelchen.

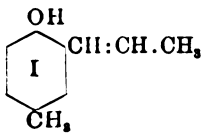
0,3000 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.
0,2915 g verbrauchten zur Reduktion 58,1 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

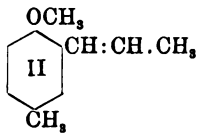
	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_4$	Gef.
N	4,71	4,85
NO_2	15,48	15,28

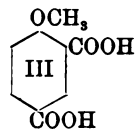
[1]) Thermometer während des Kochens in der Flüssigkeit, nachher beim Abdestillieren im Dampf; so auch bei allen folgenden Versuchen.

Digitized by Google

o-Propenyl-p-kresol (Formel I). — 15 g des Allylkresols wurden mit 30 g gepulvertem Ätzkali und 15 g Wasser im Ölbad 3 Stunden auf 140—145° erhitzt. Nach Aufnehmen der Schmelze mit Wasser wurde das Phenol in Freiheit gesetzt und rektifiziert: Siedep. 120—124° bei







11 mm, etwa 12° höher als der des Allylkresols; Ausbeute 9 g. — Der *Methyläther* dieses Propenylkresols (alkaliunlösliches Öl, Formel II), konnte leicht durch Schütteln mit Natronlauge und Dimethylsulfat erhalten werden. Mit Kaliumpermanganat oxydiert gab derselbe eine schwerlösliche Säure, welche aus siedendem Wasser in sehr kleinen, fein zugespitzten und meist büschelförmig gruppierten Nadeln krystallisierte und bei 261° schmolz. Es lag also die Schallsche[1]) *„α-Methoxyisophthalsäure“* (Formel III) vor.

0,2733 g verbrauchten 27,8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_9H_8O_5$	Gef.
Molgew.	196,1	196,6

Weitere Behandlung des Allylkresols mit Kaliumcarbonat und Allylbromid ergab mit guter Ausbeute den *Allylkresolallyläther* (IV) als Öl vom Siedep. 123—127° (14 mm). Aus diesem hofften wir durch abermalige Umlagerung

Diallylkresol (V) zu erhalten. In der Tat trat bei längerem Kochen des Allyläthers unter gewöhnlichem Druck ein allmähliches Steigen des Thermometers von 250° auf

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 328 (1879).

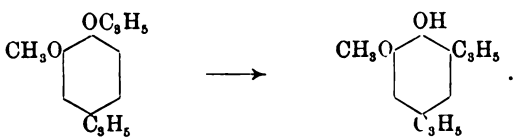
Digitized by Google

264° ein. Durch passende Aufarbeitung ließ sich ein Öl isolieren, das nach seinen Eigenschaften — es siedete bei 135—145° (14 mm) und war in Alkali klar löslich — das gesuchte Diallylkresol sein mochte. Aber die Menge war gering, nur 3 g aus 30 g Allyläther; der Hauptteil des letzteren schien sich in anderer Weise verändert zu haben.

VI. Eugenol.

Den Eugenolallyläther haben wir nach dem Carbonatverfahren dargestellt und ihn dabei mit guter Ausbeute (90 Proz. der Theorie) erhalten. Er ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und der Dichte 1,024 bei 15°. Unter 9 mm Druck siedet er bei 140°, und zwar völlig unverändert, da das Destillat von Eisenchlorid nicht gefärbt wird und an wäßriges Alkali nichts abgibt.

Umlagerung des Allyläthers in o-Allyleugenol (o,p-Diallylguajacol),



Die Umlagerung des Eugenolallyläthers erfolgt ebenso leicht und glatt wie die des Guajacolallyläthers, der ja auch (vgl. die frühere Mitteilung) schon unterhalb der Destillationstemperatur und fast momentan in das C-Allylderivat übergeht. Augenscheinlich ist es die dem Allyloxyl benachbarte Methoxylgruppe, die in den beiden Allyläthern

die Umlagerung so wesentlich erleichtert.

Bei raschem Erhitzen des Eugenolallyläthers tritt um 230° ein lebhaftes, nach einiger Zeit wieder auf-

Digitized by Google

hörendes Aufkochen ein. Erhitzt man weiter, so kommt die Flüssigkeit schließlich in dauerndes Sieden und destilliert dann unter Hinterlassung von einigem Rückstand (etwa $^1/_4$) bei 284—290°. Das wasserhelle Destillat ist in Natronlauge (doppeltnormal) klar löslich, enthält also keinen Allyläther mehr.

Weitere Versuche zeigten, daß die Umlagerung langsam schon bei 200°, also 80—90° unterhalb des scheinbaren Siedepunktes des Allyläthers, erfolgt. In $1^1/_4$ Stunde ist sie beendet. Zur Sicherheit überzeugt man sich an einer Probe, ob dieselbe mit Natronlauge klar mischbar ist; wenn dies der Fall, löst man das Ganze nach dem Erkalten in starker Natronlauge, schüttelt mit Petroläther aus und scheidet das Phenol mit Säure wieder ab. In ätherischer Lösung wird es über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vakuum destilliert, wobei es innerhalb eines Grades übergeht. Die Ausbeute beläuft sich auf 70 Proz. der Theorie.

0,1812 g gaben 0,5055 CO_2 und 0,1253 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_2$	Gef.
C	76,42	76,08
H	7,90	7,74

o-Allyleugenol ist ein wasserhelles Öl von eugenolähnlichem, aber viel schwächerem Geruch. Die Dichte ist 1,036 bei 15°. Als Vakuumsiedepunkte wurden beobachtet 149° (10 mm) und 154° (13 mm). Dichte und Siedepunkt sind also, wie gewöhnlich, höher als beim Allyläther. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Phenol bei 285—287° (754 mm), hinterläßt aber etwas Rückstand. In doppeltnormaler Natronlauge ist es klar löslich, mit gelber Farbe; gibt man zu dieser Lösung Wasser bis zur eben beginnenden Trübung und erwärmt, so scheidet sich durch Dissoziation des Salzes das Phenol großenteils wieder ab; beim Abkühlen löst es sich wieder auf. Von wenig Eisenchlorid wird es dunkelblau, von mehr dunkelgrün gefärbt.

Digitized by Google

Das *p-Nitrobenzoat* fällt beim Schütteln mit Natronlauge und p-Nitrobenzoylchlorid gleich fest aus und krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 136°.

0,3972 g verbrauchten zur Reduktion 68 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

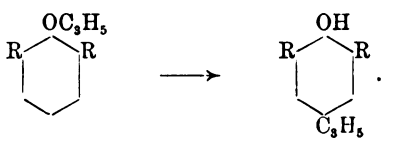
	Ber. für $C_{20}H_{19}NO_5$	Gef.
NO_2	13,03	13,13

Andere Bildungen des Allyleugenols (aus Orthoeugenol, Vanillin und Orthovanillin) werden im späteren noch erwähnt werden.

Zweiter Abschnitt: Die Allylumlagerung bei Phenolen mit freier Parastellung.

Den im vorigen Abschnitt behandelten Phenolen mit besetzter Para- und freier Orthostellung, bei denen die Umlagerung zu einem *Ortho*allylderivat führt,

stehen gegenüber die Phenole mit *freier Para- und vollständig besetzter Orthostellung*, bei denen die Umlagerung ein *Para*allylderivat ergeben muß:

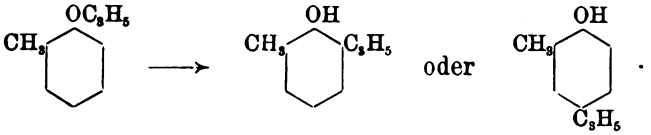


An zwei Beispielen, am Orthoeugenol und dem im dritten Abschnitt behandelten o-Kresotinsäureester, haben wir uns überzeugt, daß die Umlagerung auch hier eintritt und fast ebenso leicht vonstatten geht wie die Orthoallylierung in den ersten Fällen.

Nicht vorauszusagen war dagegen das Resultat bei solchen Phenolen, die *sowohl die Para- wie die Ortho-*

Digitized by Google

stellung frei haben[1]), so daß das Allyl die Wahl zwischen den beiden Plätzen hat, z. B.:



An drei Beispielen (Guajacol, o-Kresol und α-Naphthol) konnte nachgewiesen werden, daß das Allyl unter diesen Verhältnissen nicht die Para-, sondern die *Orthostellung* aufsucht. Bestätigt wird dieses Resultat durch die im 3. und 4. Abschnitt beschriebene Umlagerung der Allylderivate des Salicylsäureesters und des Salicylaldehyds, wo das Allyl ebenfalls in die Orthostellung eintritt.

Es scheint also, daß das Allyl, wenn ihm Ortho- und Parastellung *zugleich* dargeboten sind, die erstere entschieden bevorzugt. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob dies *immer* der Fall ist.

Die in diesem Abschnitt behandelten Phenole sind: *o-Kresol*, *m-Kresol*, *Guajacol*, *o-Eugenol*, *α-Naphthol* und *o-Nitrophenol*. Von den hinsichtlich der Umlagerung gewonnenen Resultaten gibt die folgende Tabelle eine Übersicht.

Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet höher als der Allyläther um
o-Kresolallyläther	bei längerem Kochen	70—80 Proz.	21°
m-Kresolallyläther	bei längerem Kochen	70 Proz.	19°
Guajacolallyläther	beim bloßen Destillieren	fast quantitativ	9°

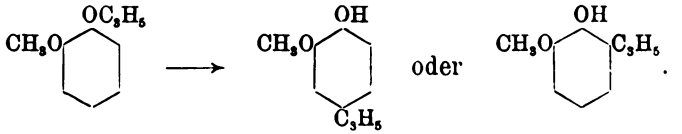
[1]) Zu dieser Klasse würde auch das gewöhnliche Phenol gehören. Die Umlagerung seines Allyläthers, die infolge des ziemlich niedrigen Siedepunktes viel langsamer als bei den anderen Allyläthern erfolgt, soll in einer späteren Mitteilung beschrieben werden. — Über o-Allylphenol als Spaltungsprodukt der Allylsalicylsäure siehe im dritten Abschnitt unter Salicylsäure.

Digitized by Google

Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet 27° *niedriger* als der Allyläther
o-Eugenolallyläther	bei kurzem Aufkochen; langsam (in 2 Stunden) bei 200°	70—80 Proz.	21°
α-Naphtholallyläther	bei 1 stündigem Erhitzen auf 230°	50—60 Proz.	—
o-Nitrophenolallyläther	bei längerem Erhitzen auf 170—180°	70 Proz.	Das Allylphenol siedet 27° *niedriger* als der Allyläther

I. Guajacol.

Über die Umlagerung des Guajacolallyläthers in Allylguajacol ist schon früher berichtet worden; doch konnte die Stellung des Allyls in dem entstandenen Phenol damals noch nicht sicher angegeben werden. Je nachdem das Allyl in Para- oder Orthostellung enthalten ist, würde entweder gewöhnliches Eugenol oder ein damit isomeres „Orthoeugenol" vorliegen:[1])



Dem gewöhnlichen Eugenol war das entstandene Produkt in seinen Eigenschaften (Geruch, Siedepunkt und Dichte) sehr ähnlich. Nicht viel Unterschied war in den

[1]) Als eine indirekte Allylierung des Guajacols, mit Eintritt des Allyls in Parastellung, kann die von Moureu [Bull. Soc. chim. **15** (III), 651 (1896)] bewirkte Synthese von Eugenolmethyläther aus Guajacolmethyläther, Allyljodid und etwas Zink betrachtet werden. — Ein drittes Allylguajacol mit Allyl in Metastellung ($OH : OCH_3 : C_3H_5 = 1 : 2 : 5$) ist das von Bertram und Gildemeister aus den Betelblättern isolierte Chavibetol [Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **39**, 349 (1889); vgl. auch Eykman, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 862 (1890)].

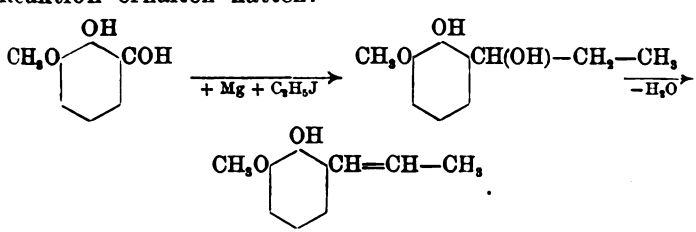
Digitized by Google

Schmelzpunkten der Phenylcarbaminate vorhanden (95,5° und 101°), etwas mehr in denen der p-Nitrobenzoate (81° und 97°). Am meisten sprach noch für die Verschiedenheit die ziemlich starke Depression, die bei dem Mischschmelzpunkt der beiden p-Nitrobenzoate zu beobachten war.

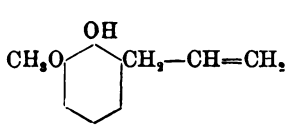
Die weitere Untersuchung hat nun mit Sicherheit gezeigt, daß die beiden Phenole *verschieden* sind, so daß also tatsächlich das noch unbekannte *o-Eugenol* (o-Allylguajacol) und nicht das gewöhnliche Eugenol vorliegt. Zunächst ergab sich, daß die Allyläther[1]) in ihren Siedepunkten beträchtlich differieren:

Eugenolallyläther . . Siedep. 140° (9 mm),
o-Eugenolallyläther . „ 128° (10 mm).

Alsdann wurde gefunden, daß bei der Behandlung des freien Phenols mit Kali in der Hitze statt des *flüssigen* Isoeugenols, wie es sich bei Vorliegen von gewöhnlichem Eugenol hätte bilden müssen, ein *festes* Propenylderivat (Schmelzp. 78°) entstand, das sich als identisch erwies mit dem *Orthoisoeugenol*, welches Pauly und v. Buttlar[2]) aus o-Vanillin und Äthyljodid mittelst Grignardscher Reaktion erhalten hatten:



Damit ist die Natur des aus dem Guajacolallyläther durch Umlagerung erhaltenen Allylguajacols als *Ortho*derivat



zur Genüge dargetan.

[1]) Näheres über diese beiden Allyläther vgl. im ersten Abschnitt unter Eugenol (VI) und in diesem Abschnitt unter Orthoeugenol (II).

[2]) Diese Annalen **383**, 282 (1911).

Digitized by Google

Die Darstellung des o-Eugenols (vgl. die frühere Mitteilung) kann noch sehr vereinfacht werden dadurch, daß man sowohl auf die vorherige Destillation des Guajacolallyläthers, wie auch auf die Reinigung des Umlagerungsproduktes durch Lösen in Alkali und Ausschütteln mit Äther verzichtet. Man verfährt also folgendermaßen: Guajacol, in dem gleichen Gewicht Aceton gelöst, wird mit etwas mehr als den berechneten Mengen Kaliumcarbonat und Allylbromid bis zur beendeten Umsetzung (etwa 6 Stunden) gekocht. Nach Zugabe von Petroläther wäscht man mit Natronlauge, trocknet über Kaliumcarbonat, destilliert das Niedrigersiedende ab und erhitzt weiter, bis unter freiwilligem Aufkochen die Umlagerung eintritt.[1]) Nach Ablauf derselben steigert man die Temperatur langsam bis zum Siedepunkt und destilliert dann rasch über mit Auffangen bei etwa 246—254°. Vorlauf und Rückstand sind sehr gering. Das Destillat ist schwach gelb gefärbt, sonst aber für alle Verwendungen genügend rein. In etwa 3 Tagen kann bequem 1 kg von dem Produkt gewonnen werden.

o-Isoeugenol (o-Propenylguajacol),

(o) $CH_3.CH:CH.C_6H_3\begin{matrix}OH\\OCH_3\,(o)\end{matrix}$.

1 Tl. o-Eugenol wurde mit 2 Tln. pulvrigen Ätzkalis und 1 Tl. Wasser unter zeitweiligem Umrühren 1 Stunde lang im Ölbade auf 170° erhitzt. Die erkaltete Schmelze löste man in Wasser, übersäuerte mit Salzsäure, nahm mit Äther auf und destillierte im Vakuum (10 mm), wobei das meiste zwischen 125° und 135° überging. Das Destillat erstarrte rasch zu einer noch von Öl durchtränkten krystallinischen Masse, aus der sich durch Absaugen etwa die Hälfte von festem Produkt gewinnen ließ.

[1]) Wegen der Lebhaftigkeit des Aufsiedens nehme man die Umlagerung in Portionen von nicht über 200—300 g vor.

Digitized by Google

Ein zweiter Versuch, bei welchem o-Eugenol (10 g) im offenen Kolben mit der gleichen Menge gepulverten Kalis und der dreifachen Menge Amylalkohol so lange (etwa 1 Stunde) im Ölbad erhitzt wurde, bis aller Amylalkohol verdampft war, gab in quantitativer Hinsicht ungefähr dasselbe Resultat.[1])

Die Umwandlung erfolgt also leichter als beim gewöhnlichen Eugenol, das durch Kalischmelze sehr unvollständig, durch Kochen mit Amylalkohol und Kali nur sehr langsam in Isoeugenol verwandelt wird.

Durch Umlösen aus heißem Benzin wurden schöne, lange, seideglänzende Nadeln erhalten vom Schmelzp. 78°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren (auch aus Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff) nicht mehr änderte. Die Substanz siedet unzersetzt bei 267 bis 268° (760 mm). Sie hat schwachen, an Nelken und Anis erinnernden Geruch. In Natronlauge ist sie leicht löslich. Von konz. Schwefelsäure wird sie violettstichigdunkelrot, von Eisenchlorid je nach der Menge des Zusatzes blau, dunkelgrün oder grünbraun gefärbt.

Zum Vergleich wurde das o-Isoeugenol auch aus o-Vanillin dargestellt. Nach folgendem Verfahren, bei dem statt Äthyljodid Äthylbromid angewandt wird, kann die von Pauly und v. Buttlar[2]) erhaltene nicht allzu gute Ausbeute (46 Proz. der Theorie) auf beinahe das Doppelte gesteigert werden: Zu Magnesiumspänen ($2^1/_2$ At.), die mit dem 10fachen Gewicht Äther übergossen sind, läßt man Äthylbromid ($2^1/_2$ Mol.) mit solcher Geschwindigkeit zutropfen, daß das Gemisch sich ohne äußere Kühlung in ruhigem Sieden hält; zum Schluß wird noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird

[1]) Durch längeres Erhitzen würde sich in beiden Fällen die Ausbeute wohl noch verbessert haben.

[2]) Nach den Genannten setzt sich das o-Vanillin zu etwa 85 Proz. mit dem Magnesiumäthyljodid um. Die wenig gute Ausbeute an o-Isoeugenol wird auf teilweise Verharzung desselben während der weiteren Verarbeitung zurückgeführt.

Digitized by Google

der Kolben in Eis-Kochsalz eingebettet und das in der dreifachen Menge Äther gelöste o-Vanillin (1 Mol.) unter kräftigem Turbinieren allmählich zulaufen gelassen. Der Rührer zerteilt gleich die an der Einflußstelle sich bildenden Klumpen und es entsteht ein gleichmäßiges grauweißes Pulver. Nach beendetem Eintragen wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die abgehobene und mit Sodalösung gewaschene Ätherschicht über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren im Vakuum tritt, wenn die Badtemperatur auf etwa 170° gestiegen ist, Wasserabspaltung ein. Das überdestillierte Produkt erstarrt vollständig, scheint aber noch ein wenig von dem sekundären Alkohol zu enthalten, da beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 220° wieder etwas Wasser auftritt.[1]) Die Menge des Rohproduktes ist ungefähr gleich der des angewandten o-Vanillins.

Das gewonnene o-Isoeugenol stimmte in jeder Hinsicht mit dem aus dem o-Eugenol erhaltenen überein. Wie jenes schmolz es genau bei 78°; der von Pauly und v. Buttlar angegebene Schmelzp. 81° scheint also um eine Kleinigkeit zu hoch zu sein.

Zum Schluß sei noch eine Tabelle gegeben, in der die Eigenschaften des o-Eugenols mit denen des gewöhnlichen Eugenols verglichen sind:

	Gewöhnliches Eugenol	Orthoeugenol
Geruch	Nelken- und zugleich etwas pfefferartig	Nelkenartig
Siedepunkt	128° (14 mm); 254° (760 mm)	125° (14 mm); 250° (760 mm)
Spez. Gew. bei 15°	1,072	1,071
p-Nitrobenzoat	Lange Nadeln, Schmelzp. 81°	Kurze flache Prismen, Schmelzp. 97°

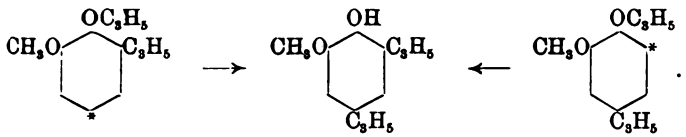
[1]) Vielleicht ist es zweckmäßig, durch Zusatz eines mild wirkenden Katalysators (Salmiak oder dergl.) bei der Vakuumdestillation die Wasserabspaltung aus dem sekundären Alkohol zu befördern.

Digitized by Google

	Gewöhnl. Eugenol	Isoeugenol
Phenylcarbaminat	Nadeln, Schmelzp. 95,5°	Nadeln, Schmelzp. 101°
Allyläther	Siedep. 140° (9 mm)	Siedep. 128° (10 mm)
Eisenchloridfärbung	Mit wenig $FeCl_3$ dunkel grünblau, mit mehr dunkelgrün	fast ebenso
Gibt beim Erhitzen mit Kali	Flüssiges Isoeugenol	Festes o-Isoeugenol, Schmelzp. 78°, Siedepunkt 267—268°

II. Orthoeugenol.

Die Umlagerung des *o-Eugenolallyläthers* führt unter Eintritt des Allyls in die Parastellung zu demselben *o,p-Diallylguajacol*, das als Umlagerungsprodukt des Allyläthers des gewöhnlichen Eugenols schon im vorigen Abschnitt (vgl. unter Eugenol, VI) beschrieben worden ist:



Auch das äußere Bild der Umlagerung ist fast genau wie dort. Wird o-Eugenol-allyläther (farbloses Öl vom Siedep. 128° [10 mm] und dem spez. Gew. 1,016 bei 15°) im Ölbade erhitzt, so tritt, nachdem die Badtemperatur auf etwa 230° gekommen, ein rasches Steigen des in den Allyläther eingesenkten Thermometers bis etwa 260° (bei größeren Mengen noch höher) und ein vorübergehendes Aufkochen ein, nach dessen Ablauf die Flüssigkeit vollkommen alkalilöslich geworden ist. Besser noch führt man die Umwandlung durch zweistündiges Erhitzen im Ölbad auf 200° herbei. 12 g des Allyläthers, in dieser letzteren Weise behandelt, gaben bei nachfolgender Vakuumdestillation 10 g annähernd reines Diallylguajacol vom Siedep. 150—158° (15 mm). Nach völliger Reinigung durch Lösen in Alkali, Ausschütteln mit Petrol-

Digitized by Google

äther und Wiederabscheiden mit Säure siedete das Produkt unter gewöhnlichem Druck bei 284—287° (753 mm). Durch Schütteln mit p-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge wurde ein p-Nitrobenzoat erhalten, das sich durch seine Krystallform (lange Nadeln aus heißer Essigsäure) und seinen Schmelzp. 136° als identisch mit dem des o, p-Diallylguajacols erwies.

III. Orthokresol.

Der *Allyläther* ist ein farbloses, geranienartig riechendes Öl, das im Vakuum (12 mm) scharf bei 85°, unter gewöhnlichem Druck weniger scharf bei 205—208° siedet, im letzteren Falle etwas Rückstand von Allylkresol hinterlassend. Das spezifische Gewicht ist 0,969 bei 15°.

o-Allyl-o-kresol. Der Allyläther wird gekocht, bis ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer auf 231° gestiegen ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb; der geranienartige Geruch verschwindet und macht einem phenolartigen Platz. Der zeitliche Fortschritt der Umlagerung ist aus dem Folgenden ersichtlich:

Anfangstemperatur	207°
Nach 15 Minuten	211
„ 30 „	217
„ 45 „	224
„ 60 „	229
„ 82 „	231

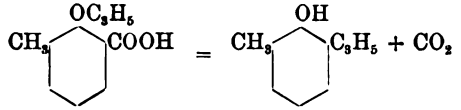
Beim Abdestillieren (Th. im Dampf) geht ziemlich alles bei 229—235° über als wasserhelles Öl, das sich in Alkalilauge noch nicht ganz klar löst. Man beseitigt die geringe Beimengung durch Lösen in starker Kalilauge und Ausschütteln mit Petroläther und scheidet das Phenol wieder ab, das nunmehr ganz konstant bei 106 bis 107° (12 mm) bzw. unter gewöhnlichem Druck bei 231—233° siedet. Aus 90 g Allyläther wurden 70 g Allylkresol erhalten als farbloses Liquidum von schwachem Phenolgeruch und der Dichte 1,007 bei 15°. Eisenchlorid färbt schwach bräunlicholive.

0,2082 g gaben 0,6174 CO_2 und 0,1512 H_2O.
0,3082 g „ 0,9136 CO_2 „ 0,2248 H_2O.

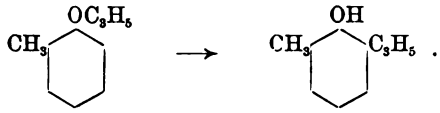
Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.	
C	81,03	80,88	80,85
H	8,17	8,13	8,16

Ein Allyl-o-kresol von genau denselben Eigenschaften ist später aus Allyläther-o-kresotinsäure durch Erhitzen erhalten worden, wobei die Carboxylgruppe verdrängt und durch Allyl ersetzt wird:



Aus dieser zweiten Bildungsweise ergibt sich für das Allyl die Orthostellung und es muß also die Umlagerung des o-Kresolallyläthers in folgender Weise ausgedrückt werden:



IV. Metakresol.

Die Eigenschaften des *Allyläthers* und des aus ihm entstehenden *Allyl-m-kresols* (beide ölig)[1]) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	m-Kresolallyläther	Allyl-m-kresol
Geruch	ähnlich wie Phenolallyläther	schwach guajacolartig
Siedepunkt	92—94° (12 mm); 211—214° (760 mm) unter geringer Umlagerung	111—112° (11 mm); 239—240° (760 mm)

[1]) Nach Niederschrift des Obigen wurde noch gefunden, daß das Allyl-m-kresol beim Abkühlen auf 0° erstarrt und dann auch bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt. Eine auf Ton gestrichene und aus Petroläther umkrystallisierte Probe schmolz bei 53°. Indessen ist das Erstarren kein ganz vollständiges, ein Rest bleibt selbst in Kältemischung flüssig. Vielleicht liegt trotz des scharfen Siedepunktes eine Mischung der im folgenden formulierten beiden Isomeren vor.

Digitized by Google

	m-Kresolallyläther	Allyl-m-kresol
Spez. Gew. bei 15°	0,965	1,012
Eisenchloridreaktion	—	schwach olive
Ausbeute	90 Proz. der Theorie	70 Proz. der Theorie

Der zeitliche Verlauf der Umlagerung ist aus folgendem ersichtlich:

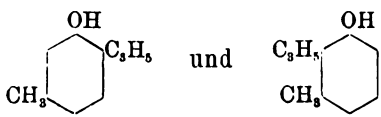
Anfangstemperatur	210°	
Nach 15 Minuten	215	
„ 30 „	222	
„ 60 „	239,5°	von da ab sich nicht mehr ändernd.

Nach Erreichung des Temperaturmaximums wird in starker Kalilauge gelöst, mit Petroläther ausgeschüttelt und das wiederabgeschiedene Phenol durch Destillation gereinigt.

0,3450 g gaben 1,021 CO_2 und 0,2528 H_2O.
0,2720 g „ 0,8042 CO_2 „ 0,1990 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.	
C	81,03	80,71	80,63
H	8,17	8,20	8,19

Die Konstitution des Allyl-m-kresols muß vorläufig dahingestellt bleiben, da selbst bei Annahme des Eintritts des Allyls in die Orthostellung zwei Formeln

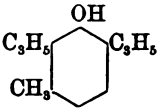


möglich sind.

Diallylierung. Allyl-m-kresol wurde mittelst Allylbromid und Kaliumcarbonat nochmals allyliert und der gewonnene *Allylkresolallyläther* unter Rückfluß gekocht, wobei das Thermometer von 230° bald auf 270° stieg und dann konstant blieb. Das in öfters beschriebener Weise gereinigte Produkt siedete bei 140° (15 mm), unter gewöhnlichem Druck bei 272—274°. Es war ein farb-

Digitized by Google

loses, etwas dickliches, schwach phenolartig riechendes Öl, in Natronlauge mit blaßgelber Farbe löslich. Die Analyse stimmte auf ein *Diallyl-m-kresol*, dem wohl die Formel



zukommt.

0,1376 g gaben 0,4189 CO_2 und 0,1073 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O$	Gef.
C	82,92	83,03
H	8,57	8,72

Die Ausbeute an Diallyl-m-kresol betrug etwa 30 Proz. vom Gewicht des Allyläthers. Hieraus und aus dem noch ungünstigeren Resultat bei der Diallylierung des o-Kresols sieht man, daß die *Wiederholung* der Umlagerung bei den *gewöhnlichen* Phenolen doch einigen Widerstand findet, während sie bei den Phenolcarbonsäureestern und Phenolaldehyden (vgl. im Späteren) ohne Schwierigkeit zu bewirken ist.

V. Orthonitrophenol.

Aus 28 g o-Nitrophenol wurden durch zwölfstündiges Kochen mit 30 g Aceton, 28 g Kaliumcarbonat und 30 g Allylbromid 35 g mit Natronlauge gewaschener, bei 155° (12 mm) siedender *o-Nitrophenolallyläther* erhalten als gelbes Öl von schwachem Geruch.

0,2013 g verbrauchten zur Reduktion 66,2 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_9H_9O_3N$	Gef.
NO_2	25,69	25,22

Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme trat äußerst lebhaftes Aufkochen ein, wobei die Substanz sich tiefdunkel färbte und zum großen Teil verharzte.

Es wurde deshalb zunächst wieder so verfahren, daß man den Allyläther durch ein im Ölbad auf 240° erhitztes U-förmiges Rohr von 4—5 mm innerer Weite

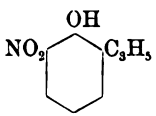
Digitized by Google

ziemlich rasch durchpassieren ließ. Die Verarbeitung des Produktes, genau so vorgenommen wie es früher beim p-Nitrophenol beschrieben worden ist, zeigte, daß 30—40 Proz. des Allyläthers sich unter diesen Bedingungen in das Allylnitrophenol verwandelt hatten. — Weitere Versuche ergaben, daß die Umlagerung *langsam* schon um 180° erfolgt. 60 g des Allyläthers wurden im Ölbade 5 Stunden lang auf diese Temperatur erhitzt. Das Stattfinden der Umwandlung war außer an der Braunfärbung an einer geringen Selbsterwärmung zu erkennen, indem das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer längere Zeit einige Grade mehr anzeigte als das im Ölbad befindliche. Beim Abdestillieren im Vakuum ging das meiste (43 g) bei 130—135° (15 mm) über, der Rest blieb als schwarzes Harz im Kolben zurück. Das Destillat, ein klares, gelbes Öl, war fast reines *Allyl-o-nitrophenol.* Von einer Kleinigkeit noch vorhandenen Allyläthers durch Lösen in Natronlauge und Ausschütteln mit Äther befreit und dann mit Säure wieder abgeschieden, siedete es unter 11 mm Druck bei 126—130°.

0,2786 g gaben 20,0 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.
0,3158 g verbrauchten zur Reduktion 105,1 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gef.
N	7,82	8,23
NO_2	25,69	25,52

Allyl-o-nitrophenol, dem wohl die Formel



zukommt, ist ein gelbes Öl, das in Eiswasser zu einer bei + 9° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Das Phenol gibt schöne rote Alkalisalze, die in überschüssiger Lauge schwer löslich sind. Das mit Barytwasser dargestellte Bariumsalz krystallisiert aus siedendem Wasser in goldigroten Blättchen. Eisenchlorid ruft

Digitized by Google

in der alkoholischen Lösung des Phenols eine dunkel braunrote Färbung hervor.

Bemerkenswert ist die starke Siedepunkts*erniedrigung*, die hier, entgegen allen bisherigen Fällen, mit der Isomerisierung verbunden ist:

o-Nitrophenolallyläther, Siedep. 155° (12 mm),
Allyl-o-nitrophenol, Siedep. 126—130° (11 mm).

VI. α-Naphthol.

α-Naphtholallyläther, $C_{10}H_7.OC_3H_5(\alpha)$, ist ölig und kann durch Vakuumdestillation nicht gereinigt werden, da er dabei zum Teil schon in das Isomere übergeht.

Umlagerung in Allyl-α-naphthol. — Dieselbe verläuft nicht so schön und glatt wie bei dem β-Naphthol. Bei einstündigem Erhitzen des Allyläthers im Ölbad auf 230° trat starke Dunkelfärbung ein, die sich auch durch Überleiten von Wasserstoff nicht verhindern ließ. Das entstandene Phenol wurde durch Lösen in Natronlauge, Ausschütteln mit Äther und Wiederausfällen mit Schwefelsäure gereinigt. Es siedete bei 171° (12 mm). Das ölige Destillat, anfangs farblos oder schwach gelb, nahm an der Luft bald wieder bräunliche Färbung an. Die Ausbeute betrug 50—60 Proz. vom Gewicht des Allyläthers.

0,3286 g gaben 1,0130 CO_2 und 0,1906 H_2O.
0,3818 g „ 1,1780 CO_2 „ 0,2254 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O$	Gef.	
C	84,74	84,08	84,15
H	6,57	6,49	6,61

Das *p-Nitrobenzoat* fiel ölig aus und wurde erst nach längerem Stehen fest. Aus Essigsäure krystallisierte es in schwachgelben Nädelchen vom Schmelzp. 99°.

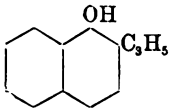
0,3000 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 21° und 744 mm Druck.

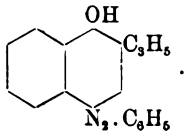
	Ber. für $C_{20}H_{15}NO_4$	Gef.
N	4,21	4,32

Die Konstitution des Allyl-α-naphthols als Ortho-allylderivat ergibt sich daraus, daß es mit Benzoldiazoniumchlorid leicht zu einer Benzolazoverbindung

Digitized by Google

kuppelt, was nicht gut der Fall sein könnte, wenn die Parastellung durch Allyl besetzt wäre:





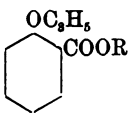
Das *Benzolazoderivat* krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in dunkelroten kompakten Kryställchen mit grünlichem Oberflächenschimmer. Es schmilzt bei 157° bis 158°.

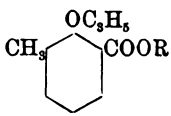
0,1521 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

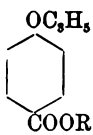
	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gef.
N	9,72	9,60

Dritter Abschnitt:
Die Allylumlagerung bei den Phenolcarbonsäuren.

Die Untersuchung erstreckte sich auf *Salicylsäure*, *3-Methylsalicylsäure* (sogen. o-Kresotinsäure) und *4-Oxybenzoesäure*. Aus den Estern dieser Säuren wurden die Allyläther







dargestellt und letztere auf ihr Verhalten in der Hitze geprüft.

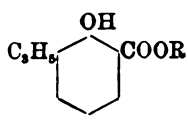
Wie sich zeigte, tritt bei allen dreien die Umlagerung sehr leicht ein und verläuft noch glatter als bei den Allyläthern der gewöhnlichen Phenole. Allyläthersalicylsäureester z. B., wenn bis zur passenden Temperatur erhitzt, geht unter stürmischem Aufkochen und ohne jede Färbung oder Verharzung quantitativ in Allylsalicylsäureester über.

Bei zweien der Ester, beim o-Kresotinsäureester und 4-Oxybenzoesäureester, ist der Ort, an den das Allyl

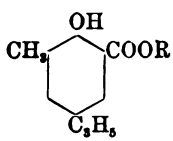
Digitized by Google

wandert, von vornherein gegeben: Para in dem einen und Ortho[1]) in dem anderen Falle. Beim Salicylsäureester, wo Ortho und Para um die Aufnahme des Allyls konkurrieren, tritt, wie sich ergab, das Allyl in Ortho ein. Auch hier, bei den Phenolcarbonsäureestern, wird also die Orthostellung bevorzugt, wenn auch andererseits, falls Ortho nicht frei ist, die Besetzung von Para durchaus keine Schwierigkeit macht. Denn die Paraallylierung beim o-Kresotinsäureester findet fast ebenso leicht wie die Orthoallylierung bei den zwei anderen Estern statt.

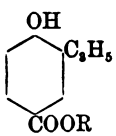
Die entstandenen C-Allylderivate sind also:



Allylsalicylsäureester



Allyl-o-kresotinsäureester



Allyl-4-oxybenzoesäureester

Was die Siedepunktsänderungen bei diesen Umlagerungen betrifft, so verhält sich der 4-Oxybenzoesäureester normal, d. h. das C-Allylderivat siedet[2]) beträchtlich höher als das Allylätherderivat. Beim Salicylsäureester dagegen hat umgekehrt das Allylätherderivat den höheren, das C-Allylderivat den niedrigeren Siedepunkt. Dieselbe Abweichung von der Regel wurde auch bei anderen Phenolen mit negativen Orthosubstituenten (o-Nitrophenol und Salicylaldehyd) beobachtet.

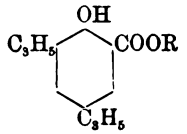
Beim Allylsalicylsäureester und Allyl-4-oxybenzoesäureester (natürlich *nicht* beim Allyl-o-kresotinsäureester) kann nach erneuter Allylierung am Sauerstoff die Umlagerung wiederholt werden. So ergeben sich die C-Diallylderivate:

---

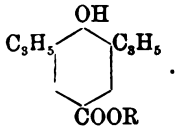
[1]) Mit Ortho und Para ist im folgenden stets die Stellung zum OH gemeint. Die Zahlenbezeichnung ist die übliche, mit COOH als 1.

[2]) Im Vakuum; unter gewöhnlichem Druck ist wegen der erfolgenden Umlagerung natürlich kein Vergleich möglich.

Digitized by Google

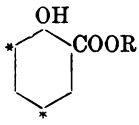


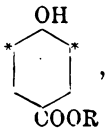
Diallylsalicylsäure-ester



Diallyl-4-oxybenzoesäureester

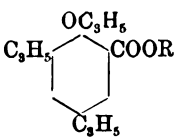
Auch diese zweite Allylierung verläuft ziemlich glatt, während bei den gewöhnlichen Phenolen die Wiederholung der Umlagerung doch schon einigen Widerstand findet. Diese verstärkte Neigung zur Aufnahme von Allyl rührt offenbar davon her, daß in den beiden Phenolcarbonsäureestern

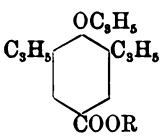




die für den Eintritt des Allyls in Betracht kommenden Plätze (*) alle *doppelseitig* beeinflußt sind, nicht bloß von Ortho bzw. Para her durch das OH, sondern auch von Meta her durch das dort befindliche COOR. Die Wasserstoffatome sind dadurch noch mehr gelockert wie in den einfachen Phenolen und infolgedessen noch leichter ersetzbar wie dort.

Ein drittes Allyl kann noch an den Sauerstoff angefügt werden. Damit ist man aber (für die Ester selbst) am Ende angelangt, denn die so entstehenden Triallylderivate



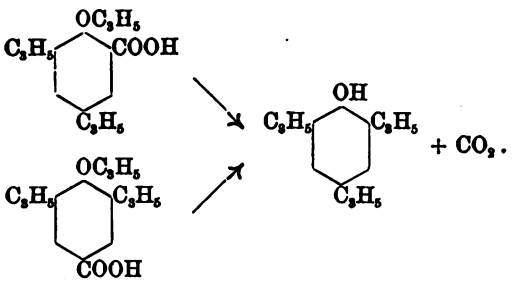


geben beim Erhitzen keine faßbaren Umlagerungsprodukte mehr, sondern verharzen.

Ganz anders gestaltet sich dagegen das Resultat, wenn man diese triallylierten Ester verseift und die gewonnenen Säuren erhitzt. Nun ist das Bild völlig geändert: in glatter und ohne erhebliche Färbung oder

Digitized by Google

Verharzung erfolgender Reaktion wird das Carboxyl in Form von Kohlendioxyd aus dem Molekül verdrängt und seine Stelle vom Allyl eingenommen; aus beiden Säuren entsteht dasselbe Triallylphenol:



Man darf sich diese Reaktion nicht etwa so denken, daß *zuerst* Kohlendioxyd abgespalten und die dadurch freigewordene Stellung erst *nachträglich* vom Allyl besetzt wird. Vielmehr müssen beide Vorgänge, die Kohlendioxydabspaltung und die Wanderung des Allyls in den Kern, als *gleichzeitig*[1]) und in *ursächlichem Zusammenhang stehend* gedacht werden. Die sonstigen Alkylätherphenolcarbonsäuren sind bekanntlich in der Hitze recht beständig; Methyläther-4-oxybenzoesäure (Anissäure) siedet unzersetzt bei 280°, Äthyläthersalicylsäure wird erst um 300° in Phenetol und Kohlensäure gespalten. Wenn nun im Gegensatz hierzu bei den obigen Allylätherphenolcarbonsäuren die Kohlendioxydabspaltung schon wenig über 100° beginnt und sich bei gesteigerter Temperatur rasch vollendet, so kann dies nur durch den Druck verursacht sein, den das vom Sauerstoff in der Hitze abgestoßene Allyl auf das Carboxyl ausübt, um sich an dessen Stelle zu setzen. Es handelt sich also um eine wahre *Verdrängungsreaktion*[2]), wie deren im folgenden (vgl. namentlich bei den Oxyaldehyden, wo in ganz ähn-

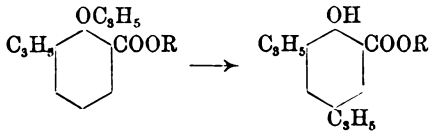
[1]) Bzw. im *umgekehrten* Sinne aufeinander folgend; vgl. die folgende Anmerkung.

[2]) Statt der *direkten* Verdrängung kann auch eine *indirekte* angenommen werden in der Weise, daß das Allyl sich zunächst

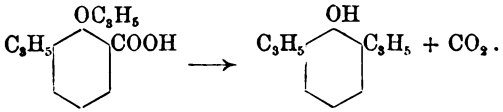
Digitized by Google

licher Weise die Aldehydgruppe durch das Allyl als CO verdrängt wird) noch eine ganze Reihe zu erwähnen sind.

Infolge dieser leichten Verdrängbarkeit des Carboxyls durch Allyl kann bei einer *freien* Allylätherphenolcarbonsäure die Umlagerung mitunter anders verlaufen als bei dem zugehörigen *Ester*, wie folgendes Beispiel zeigt:



Allylätherallylsalicylsäureester — Diallylsalicylsäureester



Allylätherallylsalicylsäure — Diallylphenol

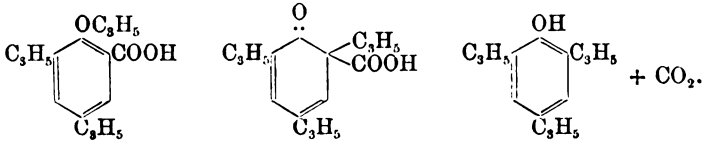
Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist klar. Das Allyl möchte vor allem in die Orthostellung, findet diese aber bei dem Ester von dem *nicht verdrängbaren* COOR besetzt und *muß* sich daher hier nach Para wenden. Bei der Säure hingegen kann es sich durch die Verdrängung des Carboxyls den Weg nach Ortho freimachen. In kleinerem Betrage (zu etwa $^1/_3$) findet übrigens auch bei der Säure Paraallylierung statt unter Bildung von Diallylsalicylsäure.

I. Salicylsäure.

Von den erhaltenen Allylderivaten gibt die folgende Tabelle eine Übersicht:

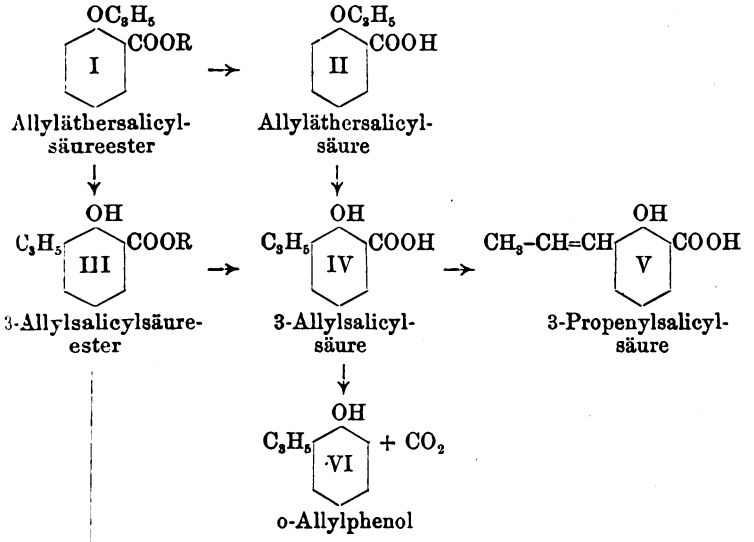
---

neben das Carboxyl begibt unter Bildung einer 1,3-Ketonsäure, die gleich weiter in Kohlensäure und Triallylphenol zerfällt:

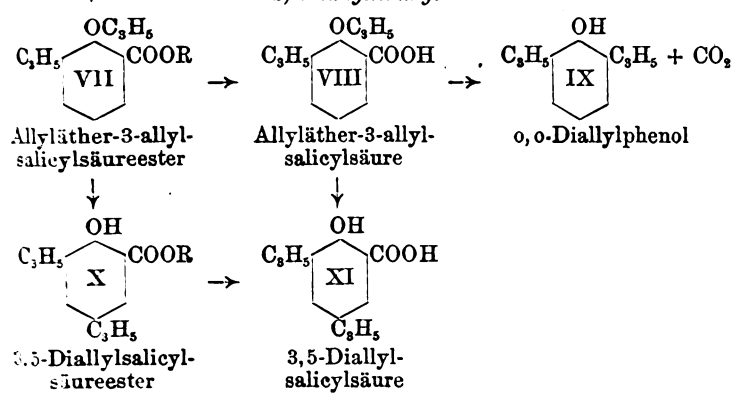


Digitized by Google

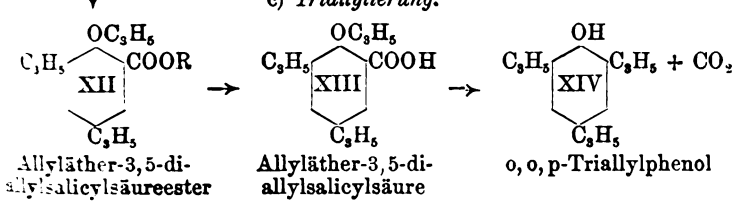
a) *Monoallylierung.*



b) *Diallylierung.*



c) *Triallylierung.*



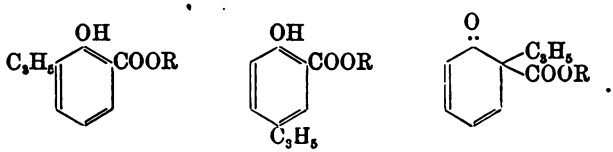
Digitized by Google

Es können also ein, zwei und drei Allyle in die Säure bzw. ihre Ester eingeführt werden. Zunächst soll die Monoallylierung, danach die Di- und schließlich die Triallylierung besprochen werden.

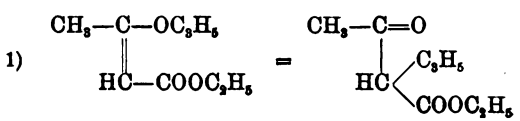
a) *Monoallylierung.*

Von dieser ist in der früheren Mitteilung schon beschrieben worden: 1. die Allylierung zu *Allyläthersalicylsäureäthylester* (Formel I der obigen Tabelle); 2. die Verseifung desselben zu *Allyläthersalicylsäure* (II); 3. die Umlagerung des Esters in *C-Allylsalicylsäureäthylester* (III); 4. Verseifung des umgelagerten Esters zu *C-Allylsalicylsäure* (IV); 5. Umwandlung der C-Allyl- in die *C-Propenylsalicylsäure* (V).

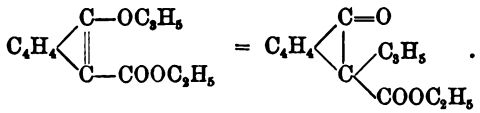
Unbestimmt blieb damals der Ort, an den sich das Allyl bei der Umlagerung begibt. Dreierlei ist möglich: Eintritt in die freie Orthostellung, oder in die freie Parastellung, oder Anfügung an das andere Orthokohlenstoffatom, das die Estergruppe trägt:



Die letztere Umlagerung (mit Verschiebung in die orthochinoide Form) war es, die wir eigentlich erwartet hatten. Unmittelbar vorher war die Umlagerung beim O-Allylacetessigester beobachtet worden, von welchem, wenn man im Benzolkern Doppelbindungen annimmt und eine derselben zwischen dem OH und COOR befindlich denkt, der Allyläthersalicylsäureester ein genaues Abbild ist. Es lag also recht nahe anzunehmen, daß die Umlagerung beide Male in demselben Sinne erfolgt:



Digitized by Google

2) 

Gleichwohl trifft für den Allylsalicylsäureester diese Formulierung nicht zu. Wäre sie richtig, so müßte der Ester sich in jeder Hinsicht anders verhalten als der Salicylsäureester selbst; sein Verhalten müßte etwa wie das eines dialkylierten Acetessigesters sein. Er dürfte also keine Eisenchloridfärbung geben und könnte in Alkalien nicht löslich sein; die aus ihm entstehende Säure müßte nach Art der 1,3-Ketonsäuren ganz leicht Kohlensäure abspalten. Im Gegensatz hierzu ist die Säure beim Erhitzen so beständig wie die Salicylsäure selbst; die Säure wie der Ester geben mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung; der Ester ist in Alkalien löslich; er kann am Sauerstoff alkyliert werden. Es liegt also ein richtiger Phenolcarbonsäureester vor und daher können nur die beiden anderen Formeln in Frage kommen. Von diesen war die erste (mit Allyl in Ortho) von vornherein die weitaus wahrscheinlichste. Durch Umwandlung der freien Säure in ein Allylphenol, das sich bei der Untersuchung als *Ortho*allylphenol zu erkennen gab, konnte diese Formel auch als die richtige nachgewiesen werden.

Allyläthersalicylsäuremethylester (2-Allyloxy-benzoesäuremethylester; I[1]).

Der durch Kochen von Salicylsäuremethylester in Acetonlösung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid leicht zu gewinnende Ester[2]) ist eine farblose Flüssigkeit von

[1]) Die beigesetzten römischen Ziffern beziehen sich auf die Formelnumerierung in der obigen Tabelle.

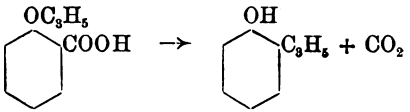
[2]) Der von Scichilone [Gazz. chim. ital. 12, 449 (1882)] beschriebene Allyläthersalicylsäuremethylester kann, weil unter gewöhnlichem Druck destilliert, natürlich kein solcher gewesen sein, sondern muß schon aus dem C-allylierten Ester bestanden haben. Aber auch mit diesem letzteren stimmt der von Scichilone gefundene Siedepunkt (245° statt 267°) nicht überein.

Digitized by Google

schwachem Geruch, vom Siedepunkt (12 mm) 143° und der Dichte 1,118 bei 15°. In Alkalien ist er natürlich unlöslich; mit Eisenchlorid gibt er, entgegen der Behauptung von Scichilone, *keine* Violettfärbung.

Allyläthersalicylsäure (2-Allyloxy-benzoesäure; II*).*

Der früheren Beschreibung ist noch nachzutragen, daß die Säure beim Erhitzen zunächst in *C-Allylsalicylsäure* übergeht, die sich bei weiterer Steigerung der Temperatur allmählich unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Eine *direkte* Verdrängung des Carboxyls im Sinne von



findet also nicht statt.

3-Allylsalicylsäuremethylester (2-Oxy-3-allyl-benzoesäuremethylester; III).

Beim Erhitzen des vorbeschriebenen Esters tritt, wenn eine gewisse Temperatur erreicht ist, starkes, auch nach Wegnahme der Heizquelle sich fortsetzendes Aufkochen ein, das bei größeren Mengen und raschem Anheizen so stürmisch werden kann, daß ein Teil des Materials aus dem Kolben geschleudert wird.[1]) Die Lebhaftigkeit der Reaktion ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß das in fast momentaner Umwandlung gebildete neue Produkt nicht wie in den meisten früheren

[1]) Es ist schwer zu verstehen, wie diese charakteristische Erscheinung, noch dazu verbunden mit einer völligen Änderung in den Eigenschaften des Produktes, von Scichilone so ganz übersehen werden konnte.

Im obigen Falle sowie bei den Allyläthern von Salicylaldehyd und 4-Oxybenzaldehyd haben wir versucht, ob die Umlagerung nicht auch durch Belichtung zu erzielen sei. Die Substanzen, in Uviolglasröhren eingeschmolzen, wurden 22 Stunden lang dem Lichte einer kräftig wirkenden Quarzlampe (220 V., 3 1/2 A., 3000 HK) ausgesetzt. Das Resultat war indessen ein völlig negatives.

Digitized by Google

Fällen höher, sondern *niedriger* siedet als das Ausgangsprodukt. Erhebliche Färbung findet dabei nicht statt. Nachdem man noch einige Zeit hat kochen lassen, stellt sich der Siedepunkt beim Destillieren sogleich recht scharf auf 266—267° ein; größere Mengen destilliere man aber wegen einer sonst eintretenden geringen Harzbildung doch besser im Vakuum.

Der C-Allylester ist ein farbloses, schwach süßlich riechendes Liquidum, das von Eisenchlorid in gleicher Intensität und Nuance (blauviolett) gefärbt wird wie der Salicylsäuremethylester selbst. Aus dem Vergleich der Siedepunkte und Dichten des O- und C-Allylderivats

	Siedep.	D_{15}
Allyläther-salicylsäuremethylester . .	143° (12 mm)	1,118
C-Allyl-salicylsäuremethylester . . .	130° (10 mm)	1,120

sieht man, daß die Dichte sich durch die Umlagerung kaum erhöht und der Siedepunkt sogar erniedrigt hat.

Die Löslichkeit des Esters in wäßrigem Alkali ist erheblich geringer als die des Salicylsäuremethylesters. Dieser erfordert zur Lösung das ungefähr achtfache Volumen Normalkalilauge, Allylsalicylsäuremethylester dagegen das 25—30fache, der in der vorigen Mitteilung[1]) beschriebene *Äthyl*ester sogar das 70—80fache; der letztere kann einer ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Alkali nur äußerst schwer entzogen werden.[2])

In festem Zustande können die Natriumsalze der beiden Ester erhalten werden dadurch, daß man in die

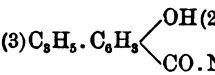
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3165 (1912); der dort gebrauchte Ausdruck „*beträchtlich* löslich in Natronlauge" bedarf also der Einschränkung.

[2]) Durch Einführung eines *zweiten* Allyls wird die Acidität fast *ganz* aufgehoben; Diallylsalicylsäuremethylester (vgl. im folgenden) ist selbst in konz. Alkalien äußerst wenig löslich. — Zur Beurteilung dieser Verhältnisse sei daran erinnert, daß Salicylsäureäthyl- und -methylester schon an sich ziemlich schwache Säuren sind, viel schwächere als Phenol. Von dem o-Kresotinsäuremethylester, der in der Stellung seiner Substituenten dem Allylsalicylsäuremethylester entspricht, hat bereits Raikow festgestellt, daß dessen Acidität sehr gering ist (Zentralbl. **1903** II, 717).

Digitized by Google

petrolätherische Lösung feingepulvertes Natriumamid einträgt und bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung stehen läßt. Die Natriumsalze scheiden sich als weiße, gut absaugbare Pulver ab.

3-Allylsalicylsäureamid (*2-Oxy-3-allylbenzamid*),



Allylsalicylsaures Methyl (1 Tl.) wird mit hochprozentigem methylalkoholischem Ammoniak (2 Tle.) eine Woche lang stehen gelassen. Nach Abdunsten im Vakuum hinterbleiben öldurchtränkte Krystalle, die man abpreßt und aus einer Mischung von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Farblose, dicke Täfelchen vom Schmelzpunkt 99°.

0,1711 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 15° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.
N	7,91	7,80

3-Allylsalicylsäure (*2-Oxy-3-allylbenzoesäure;* IV).

Über Darstellung und Eigenschaften der Säure ist schon früher berichtet worden.

Von Wichtigkeit war es, die Säure durch Erhitzen zu spalten und zu sehen, ob dabei o-Allyl-[1]) oder p-Allylphenol (Chavicol) entsteht. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, führt die Spaltung zu *o-Allylphenol*, womit also erwiesen ist, daß das Allyl bei der Umlagerung in die Orthostellung eingetreten ist.

Die Zersetzung der Säure durch Hitze erfolgt schwierig und nicht glatt. Dreimal 10 g der Säure wurden rasch destilliert, bis das Thermometer auf 300° gestiegen war. Eine ziemliche Menge blieb als Harz zurück.

[1]) *o-Allylphenol* scheint noch nicht bekannt zu sein; das zugehörige *o-Propenylphenol* ist von H. Pauly [diese Annalen **383**, 280 (1911)] aus Salicylaldehyd und Äthyljodid mittelst Grignardscher Reaktion dargestellt worden. Über *o-Vinylphenol* vgl. Fries und Fickewirth, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 367 (1908).

Digitized by Google

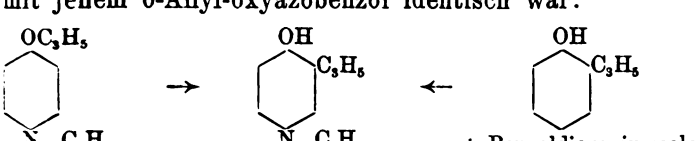
Das Destillat, halb flüssig und halb fest, wurde nach Zufügen von Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt; die letztere lieferte beim Ausfällen mit Mineralsäure 9 g der angewandten Säure zurück. Alkalilösliches wurde hierauf dem Äther durch Natronlauge entzogen und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Nach Aufnehmen mit Äther, Trocknen über Chlorcalcium und Wiederverdunsten des Äthers resultierten 5 g eines Öls, das starken guajacolartigen Geruch besaß und unter 12 mm Druck bei 96 bis 100°, unter gewöhnlichem Druck bei 220° versiedete.

Analysiert wurde dieses *Allylphenol*, $C_3H_5.C_6H_4.OH$, in Form seines *Phenylcarbaminats*, $C_3H_5.C_6H_4.O.CO.NHC_6H_5$, das sich bei längerem Erhitzen des Phenols mit Phenylisocyanat auf 100° als dicker Krystallbrei abschied. Nach Absaugen, Waschen mit Petroläther, Lösen in Benzol, Abfiltrieren von etwas Unlöslichem, Abscheiden aus der Benzollösung durch Benzin und Umkrystallisieren aus letzterem erschien es in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 106°.

0,1892 g gaben 9,05 ccm Stickgas bei 16° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gef.
N	5,54	5,57

Der Nachweis für die Orthostellung des Allyls in dem erhaltenen Allylphenol konnte leicht auf folgende Weise erbracht werden. Nach dem Früheren lagert Oxyazobenzolallyläther sich in ein Allyl-oxyazobenzol um, das gemäß seiner Entstehung das Allyl nur in Ortho enthalten kann. Lag nun in obigem Phenol wirklich *Ortho*allylphenol vor, so mußte es bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid ein *Benzolazoderivat* geben, das mit jenem o-Allyl-oxyazobenzol identisch war:



Wie der Versuch zeigte, wird in der Tat dasselbe Produkt erhalten. Aus der durch Kupplung des Phenols

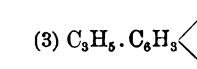
Digitized by Google

in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid resultierenden rötlichbraunen Flüssigkeit fiel beim Ansäuern ein bräunlichgelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren desselben aus heißem Ligroin wurden feine gelbe Prismen und Nadeln erhalten, deren bei 97—98° liegender Schmelzpunkt sich auch nach Zumischen des auf dem anderen Wege dargestellten Produkts nicht erniedrigte.

0,2277 g verbrauchten zur Reduktion 37,9 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$	Gef.
N	11,77	11,66

Methyläther-3-allylsalicylsäure (2-Methoxy-3-allylbenzoesäure),

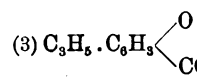


Der Methylester dieser Säure, die wir brauchten, um sie mit einer vom Allylsalicylaldehyd aus erhaltenen Säure von vermutlich gleicher Konstitution zu vergleichen, wurde durch längeres Kochen von Allylsalicylsäuremethylester mit Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat dargestellt. Der in üblicher Weise abgeschiedene flüssige Ester, der noch eine schwache Eisenchloridreaktion gab, wurde ohne weitere Reinigung (also undestilliert) gleich verseift. Die Säure, mehrmals aus Benzin umkrystallisiert bis zum völligen Ausbleiben der Eisenchloridreaktion, bildete farblose Krystalle vom Schmelzp. 53°.

0,4276 g verbrauchten 22,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
Molgew.	192,1	192,5

3-Allyl-acetylsalicylsäure (3-Allylaspirin),



Eine Mischung von 3-Allylsalicylsäure, überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Kaliumacetat wird mehrere

Digitized by Google

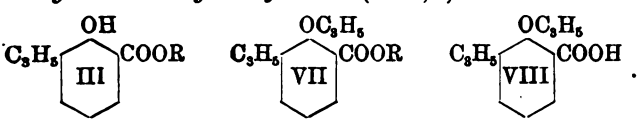
Stunden zum Sieden erhitzt. Danach gießt man in Wasser und kocht unter Zufügen von etwas Schwefelsäure so lange, bis das Öl beim Erkalten erstarrt. Die Säure, gut umkrystallisierbar aus einer Mischung von Benzol und Benzin, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 96°. In heißem Wasser ist sie sehr schwer löslich; mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

0,3784 g verbrauchten 17,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

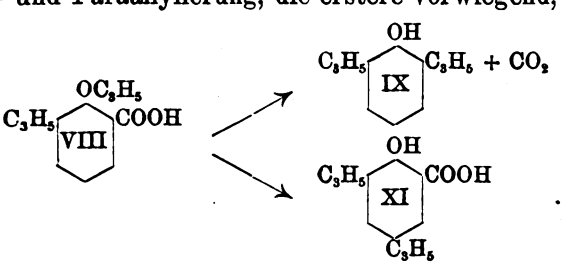
	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
Molgew.	220,1	221,3

b) *Diallylierung.*

Mit der Allylierung fortfahrend kommt man vom 3-Allylsalicylsäureester (III) aus zu dessen Allyläther-derivat (VII) und durch Verseifung des letzteren weiter zur *Allyläther-3-allylsalicylsäure* (VIII) [1]):



Erhitzt man diese Säure, so geht sie zum größeren Teil, unter Abstoßung des Carboxyls und Ersatz desselben durch Allyl, in *o,o-Diallylphenol* (IX) über; zum kleineren Teil lagert sie sich ohne Kohlensäureabspaltung in *3,5-Diallylsalicylsäure* (XI) um. Nebeneinander findet also Ortho- und Paraallylierung, die erstere vorwiegend, statt:

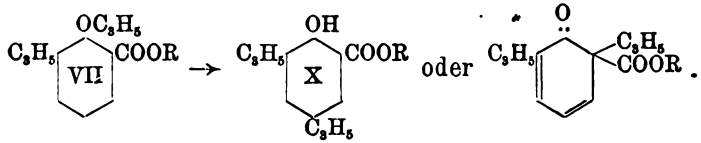


Für die Umlagerung des Esters (VII) sind ebenfalls zwei Möglichkeiten gegeben: Paraallylierung unter Bildung

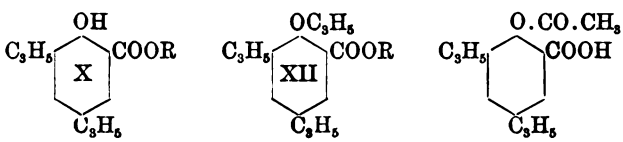
[1]) Die Numerierung der Formeln entspricht der in der vorausgeschickten Tabelle.

Digitized by Google

von *3,5-Diallylsalicylsäureester* (X), oder Orthoallylierung unter Bildung eines 1,3-diallylierten Ketonsäureesters:



Die Eigenschaften des Esters lassen indessen keinen Zweifel, daß ihm die erstere Formel (X) zukommt: er gibt mit Eisenchlorid starke Färbung; er ist in Alkalien löslich, allerdings noch viel schwerer als der monoallylierte Ester; er kann mittelst Natriummethylat und Allylbromid am Sauerstoff allyliert werden (vgl. im folgenden Absatz, bei Triallylierung); endlich gibt die zugehörige Säure ein Acetylderivat:



Mit der anderen Formel würde *keine* dieser Reaktionen zu vereinbaren sein.

Allyläther-3-allylsalicylsäuremethylester (*2-Allyloxy-3-allylbenzoesäuremethylester*, VII) *und zugehörige Säure* (VIII).

Allylsalicylsäuremethylester (60 g) wurde mit methylalkoholischem Natriummethylat und Allylbromid bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht und das Produkt in üblicher Weise verarbeitet. Durch Destillation unter 9 mm Druck wurden nach 10 g Vorlauf 52 g vom Siedepunkt 152—162° erhalten. Der ölige Ester gab mit Eisenchlorid noch etwas Färbung.

Die durch Verseifung des Esters mit methylalkoholischem Natron entstandene Säure wurde so oft aus Benzin umkrystallisiert, bis beim Lösen einer Probe in alkoholischem Eisenchlorid keine Färbung mehr zu bemerken war. Sie stellte dann farblose, kleine, bei 57° schmelzende Nadeln dar, die in Wasser schwer, in Alkohol,

Digitized by Google

Äther und Chloroform leicht löslich waren. Die Titration ergab das geforderte Molekulargewicht:

0,4052 g verbrauchten 18,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gef.
Molgew.	218,1	217,8

Spaltung der Allyläthersäure (VIII) *in Kohlensäure und o,o-Diallylphenol* (IX).

10 g der Säure wurden im Kölbchen im Ölbad erhitzt. Kohlensäureentwicklung begann schon um 100° und war bei 180° ziemlich beendet; schließlich wurde noch auf 260° erhitzt. Die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds betrug 730 ccm (15°, 761 mm) = 1,35 g, entsprechend 67 Proz. der Theorie.

Der Kolbeninhalt wurde alsdann mit Sodalösung durchgeschüttelt und das ungelöst gebliebene Öl mit Äther aufgenommen. Nach Verjagen des letzteren siedete dasselbe bei 255—260° (4 g); nochmals destilliert ging es bei 256—258° über. Diesem selben Produkt sind wir später bei der Allylierung des Salicylaldehyds begegnet, haben es dort in größerer Menge erhalten und von ihm festgestellt, daß es *o,o-Diallylphenol* ist. Für die nähere Beschreibung muß auf diesen späteren Abschnitt verwiesen werden.

Aus der Sodalösung ließen sich 3 g einer Säure ausfällen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 97° schmolz und sich hierdurch sowie durch die intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid als *Diallylsalicylsäure* (Schmelzp. 99°, siehe im folgenden) zu erkennen gab.

3,5-Diallylsalicylsäuremethylester (*2-Oxy-3,5-diallylbenzoesäuremethylester,* X) *und zugehörige Säure* (XI).

52 g des Allylätheresters (VII) wurden im Ölbade auf 250° erhitzt. Der Eintritt der Umlagerung war an recht lebhaftem Aufsieden zu erkennen. Beim Destillieren (9 mm) gingen 36 g als farbloses Öl von 155—165° über; der Rest blieb als gelbes Harz im Kolben zurück.

Digitized by Google

Der neuentstandene Ester gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. Seine Acidität ist äußerst gering; während salicylsaures Methyl, wie schon erwähnt, das etwa achtfache Volumen Normalkalilauge zur Lösung erfordert, allylsalicylsaures Methyl das 25—30 fache, braucht dieser Diallylsalicylsäuremethylester das annähernd 500-fache.

Zur Darstellung der freien *Diallylsalicylsäure* wurde der Ester durch Erwärmen mit methylalkoholischem Natron verseift und die Säure durch Umkrystallisieren erst aus 50 prozentiger Essigsäure, dann aus Benzin gereinigt. Sie bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Nadeln vom Schmelzp. 99°. Von Eisenchlorid wird sie tief indigoblau gefärbt.

0,2204 g gaben 0,5756 CO_2 und 0,1252 H_2O.
0,3854 g verbrauchten 17,65 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gef.
C	71,52	71,22
H	6,47	6,36
Molgew.	218,1	218,4

Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat läßt sich die Säure leicht acetylieren zu *2-Acetoxy-3,5-diallylbenzoesäure*. Aus heißem Benzin umkrystallisiert bildet dieselbe konzentrisch gruppierte Prismen. Sie schmilzt (vorher etwas sinternd) bei 94° und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

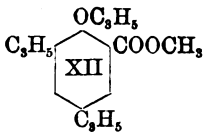
0,3231 g verbrauchten 12,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_4$	Gef.
Molgew.	260,1	262,7

c) *Triallylierung.*

Noch ein drittes Mal läßt sich die Allylierung vornehmen. Der durch Kochen des 3,5-Diallylsalicylsäuremethylesters mit Allylbromid und methylalkoholischem Natriummethylat leicht zu erhaltende *2-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäuremethylester*

Digitized by Google



ist ein schwach grünlich-gelbes Öl, das im Vakuum (10 mm) unzersetzt bei 180—182° siedet, während es beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck völlig verharzt.

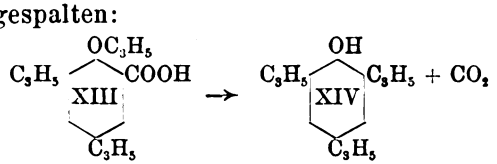
Zur Gewinnung der freien *2-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäure* (XIII) wurde der Ester mit methylalkoholischem Natron verseift. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung ließ sich die Säure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure unter Kühlung und Rühren gleich fest ausfällen. Umkrystallisieren aus Benzin ergab farblose kleine Prismen vom Schmelzp. 55°.

0,7270 g verbrauchten 28,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_3$	Gef.
Molgew.	258,1	257,8

o,o,p-Triallylphenol (XIV).

Erhitzt man die vorige Säure, so wird sie, indem auch das dritte Allyl in den Kern tritt und die Carboxylgruppe verdrängt, glatt in Kohlendioxyd und Triallylphenol gespalten:



Die Kohlensäureentwicklung beginnt schon um 100° und verläuft bei allmählich gesteigerter Temperatur quantitativ: aus 10 g Säure wurden 910 ccm CO_2 (15°, 764 mm) erhalten entsprechend 1,68 g statt der berechneten 1,70 g. Das rückständige Öl versiedete unter 10 mm Druck so gut wie vollständig bei 152—153°; alsdann analysiert erwies es sich als reines Triallylphenol

0,1667 g gaben 0,5131 CO_2 und 0,1257 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O$	Gef.
C	84,06	83,94
H	8,47	8,44

Digitized by Google

Das *o,o,p-Triallylphenol* ist ein fast farbloses Öl von schwachem, nicht besonders angenehmem, schwer zu beschreibendem Geruch. Siedep. 293—295° (764 mm); $D_{15} = 0{,}978$. Die Eisenchloridfärbung (in Alkohol) ist schwach, schmutzig olive. In kalter Natronlauge löst es sich ziemlich klar auf, scheidet sich aber beim Erwärmen großenteils wieder ab. Mit starker Natronlauge (30 prozentig) fällt gleich ein krystallinisches Salz aus. — Das durch Erwärmen mit Phenylisocyanat leicht zu erhaltende *Phenylcarbaminat* krystallisiert aus Benzin in weißen Nadeln und schmilzt bei 97°.

Dasselbe Triallylphenol wird auch bei der Allylierung von 4-Oxybenzoesäure und 4-Oxybenzaldehyd als Endprodukt erhalten.

Zum Schluß seien die Zersetzungen der Allyläthersalicylsäuren durch Hitze nochmals übersichtlich zusammengefaßt:

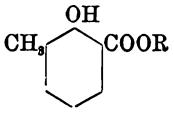
1. *Allyläther-salicylsäure:* beim Erhitzen (falls die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird) Umlagerung ohne CO_2-Abspaltung in Allylsalicylsäure.

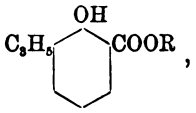
2. *Allyläther-allylsalicylsäure*: zu etwa $^1/_3$ Umlagerung in Diallylsalicylsäure, zu etwa $^2/_3$ Carboxylverdrängung unter Bildung von Diallylphenol.

3. *Allyläther-diallylsalicylsäure:* ganz ausschließlich Carboxylverdrängung unter Bildung von Triallylphenol.

II. o-Kresotinsäure (2-Oxy-3-methylbenzoesäure).

Da der o-Kresotinsäureester hinsichtlich der Stellung seiner Substituenten dem Allylsalicylsäureester entspricht,

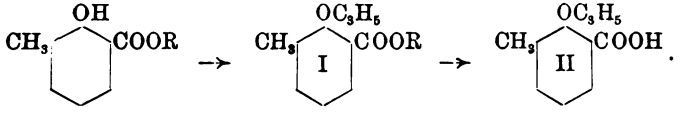




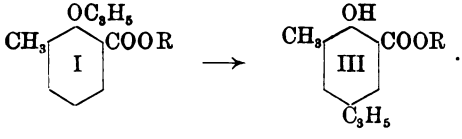
war zu erwarten, daß die Verhältnisse sich hier ähnlich gestalten würden wie bei der *zweiten* Allylierung des Salicylsäureesters. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, trifft dies auch zu.

Digitized by Google

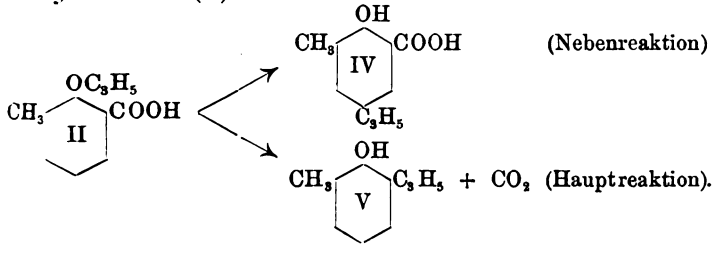
Zunächst kommt man zum *Allyläther-o-kresotinsäureester* (I), der sich leicht zu der freien *Allyläther-o-kresotinsäure* (II) verseifen läßt:



Der *Ester* (I) lagert sich beim Erhitzen unter Wanderung des Allyls nach Para in *5-Allyl-o-kresotinsäureester* (III) um:



Bei der *freien Säure* (II) dagegen tritt, ganz den früheren Erfahrungen entsprechend, die Paraallylierung, d. h. die Umlagerung zu *5-Allyl-o-kresotinsäure* (IV), stark zurück gegen die Orthoallylierung, d. h. gegen die unter Verdrängung des Carboxyls erfolgende Bildung von *o-Allyl-o-kresol* (V):



Die hier nur als Nebenprodukt entstehende 5-Allyl-o-kresotinsäure (IV) kann natürlich viel leichter durch Verseifung ihres Esters (III) erhalten werden.

o-Kresotinsäuremethylester.

Die in ziemlich reinem Zustande (Schmelzp. 163°) von Merck bezogene Säure erwies sich als schwer esterifizierbar. Die Fischersche Methode gab ein unbefriedigendes Resultat. Ein besseres wurde erhalten, als wir in eine Lösung von 200 g Säure in 400 g Methyl-

Digitized by Google

alkohol Salzsäuregas ohne Kühlung bis zur Sättigung einleiteten, eine Stunde unter Rückfluß kochten, aus dem Wasserbad abdestillierten und mit dem Rückstand nach Zufügen von neuen 200 g Methylalkohol die ganze Behandlung wiederholten. Nach Waschen mit Wasser und Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium ergaben sich 128 g Methylester vom Siedepunkt 237—240°.

Noch besser und bequemer fanden wir die Anwendung der Ullmannschen Methode, Esterifizierung in sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Der so dargestellte Methylester siedete ganz scharf bei 239°.

Allyläther-o-kresotinsäuremethylester (*2-Allyloxy-3-methylbenzoesäuremethylester*, I).

Wegen zu schwacher Acidität des Kresotinsäureesters konnte dessen Allylierung nicht mittelst Kaliumcarbonat, sondern mußte mittelst methylalkoholischen Natriummethylats vorgenommen werden. Nach Zufügen von Allylbromid wurde so lange (2 Stunden) gekocht, bis neutrale Reaktion eingetreten war. Nach Waschen mit Alkali und Wasser wurde der entstandene Ester nur roh herausdestilliert: Siedepunkt 130—140° bei 10 mm, Menge ungefähr gleich der des Ausgangsesters. Daß von letzterem noch etwas beigemengt war, ging aus der allerdings schwachen Färbung hervor, die das Produkt noch mit Eisenchlorid gab.

Allyläther-o-kresotinsäure (*2-Allyloxy-3-methylbenzoesäure;* II).

Die Säure fällt nach dem Verseifen des Esters beim Ansäuern ölig aus, erstarrt aber bald und läßt sich nach dem Trocknen gut aus Benzin umkrystallisieren. Kurze Nadeln vom Schmelzp. 59°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, nach dem Erhitzen für sich auf höhere Temperatur dagegen eine sehr starke tiefblaue.

0,2156 g gaben 0,5402 CO_2 und 0,1214 H_2O.
0,3495 g verbrauchten 18,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,71	68,33
H	6,30	6,30
Molgew.	192,1	192,0

5-Allyl-o-kresotinsäuremethylester (*2-Oxy-3-methyl-5-allyl-benzoesäuremethylester*, III) *und zugehörige Säure* (IV).

Als 110 g des Allylätheresters (I) unter gewöhnlichem Druck erhitzt wurden, trat starkes, auch nach Wegnahme der Flamme sich fortsetzendes Aufsieden ein. Das Produkt ging zur Hauptsache (84 g) bei 275—290° über, der Rest blieb als braunes Harz zurück. Das Destillat gab mit Eisenchlorid tiefdunkle Blauviolettfärbung; in Natronlauge war es nur sehr wenig löslich.

Ohne uns mit der Reinigung des Esters weiter aufzuhalten, haben wir ihn durch kurzes Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge gleich verseift. Die Säure mußte, bis sie konstanten Schmelzpunkt zeigte, mehrmals aus heißer 50 prozentiger Essigsäure und schließlich aus Benzol-Benzin umkrystallisiert werden. So wurden farblose Nadeln erhalten, die bei 129° schmolzen und mit Eisenchlorid dieselbe Blauviolettfärbung gaben wie der Ester.

0,2224 g gaben 0,5580 CO_2 und 0,1218 H_2O.
0,3637 g verbrauchten 19,0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,71	68,43
H	6,30	6,13
Molgew.	192,1	191,4

Spaltung der Allyläther-o-kresotinsäure durch Erhitzen: o-Allyl-o-kresol (V).

Beim Erhitzen von 10 g der Säure begann Kohlensäureabspaltung schon von 100° ab und wurde bei Steigerung der Temperatur bald sehr heftig. Nachdem sie aufgehört, wurde rasch destilliert, wobei ziemlich alles zwischen 229 und 260° überging. Das Destillat, in welchem sich Festes abgeschieden hatte, gab an Soda-

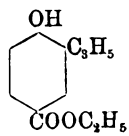
Digitized by Google

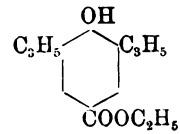
lösung 1—2 g einer Säure ab, die sich nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmelzp. 127—129° sowie durch die intensive Blaufärbung, die sie mit Eisenchlorid gab, als identisch mit der im vorigen beschriebenen *2-Oxy-3-methyl-5-allylbenzoesäure* erwies.

Das ungelöst gebliebene farblose Öl (Hauptprodukt, 5 g) versiedete nach dem Trocknen vollständig bei 231—233°, war also identisch mit dem früher durch Umlagerung des o-Kresolallyläthers erhaltenen *Allyl-o-kresol.*

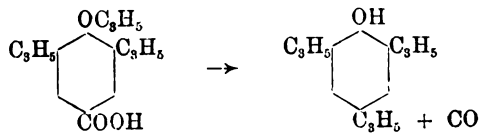
III. 4-Oxybenzoesäure.

Wie beim Salicylsäureester, so können auch beim 4-Oxybenzoesäureester drei Allyle nacheinander vom Sauerstoff her in den Kern übergeführt werden. Das erste tritt in die eine, das zweite in die andere Orthostellung ein:





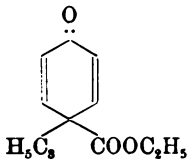
Das dritte kann auf dem Wege der Carboxylverdrängung in die Parastellung gebracht werden:

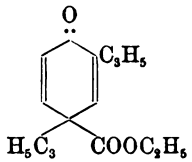


Alle drei Umlagerungen verlaufen völlig glatt, die Ausbeuten sind nahezu theoretisch.

Durch den Eintritt des Allyls in den Kern wird die Phenolacidität des 4-Oxybenzoesäureesters entfernt nicht in dem Maße abgeschwächt wie es beim Salicylsäureester der Fall ist. Sowohl der Mono- wie der Diallyl-4-oxybenzoesäureester sind in Alkalien leicht löslich. Damit ist die Möglichkeit, daß statt der obigen Ester die chinoiden Derivate

Digitized by Google





vorlägen, von vornherein ausgeschlossen, denn Ester von dieser Formel könnten in Alkalien nicht löslich sein.

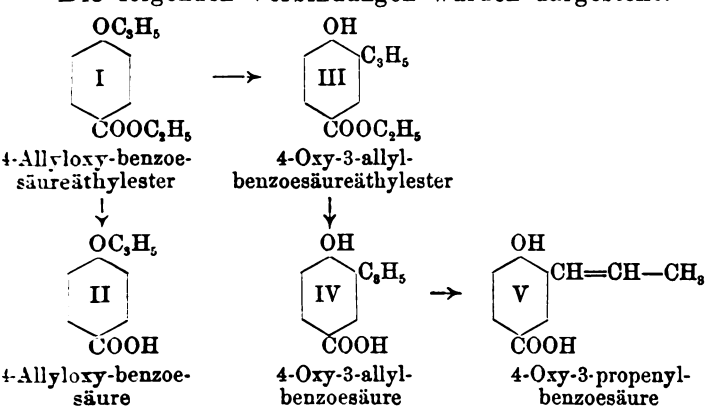
Die Allylderivate des 4-Oxybenzoesäureesters geben mit Eisenchlorid keine Färbung, so wenig wie der letztere selbst.

Die Siedepunktsverhältnisse sind im vorliegenden Falle wieder normal; die C-Allylderivate sieden höher als die O-Allylderivate:

	O-Allylderivat	C-Allylderivat
4-Oxybenzoesäureester	156° (10 mm)	188° (10 mm)
3-Allyl-4-oxybenzoesäureester . .	176° (9 mm)	190° (9 mm)

a) *Monoallylierung.*

Die folgenden Verbindungen wurden dargestellt:



Allyläther-4-oxybenzoesäureäthylester (*4-Allyloxy-benzoesäureäthylester*, I).

Die Angaben von Scichilone[1]) über diesen Ester und die entsprechende freie Säure sind in keiner Weise

[1]) Gazz. chim. ital. 12, 449 (1882); Jahresber. 1882, 911. Auch die Angaben über die Allylierung des 3-Oxybenzoesäureäthylesters konnten in keiner Hinsicht bestätigt werden.

Digitized by Google

zutreffend. Der Ester ist nicht ein fester Körper vom Schmelzp. 109°, sondern ein Öl, das erst unter 0° erstarrt; die Säure schmilzt nicht bei 123°, sondern bei 162°. Da die Angaben auch nicht zu den Umlagerungsprodukten stimmen, so ist schwer zu sagen, was Scichilone eigentlich unter Händen gehabt hat.

Zur Darstellung des Esters wurden 250 g 4-Oxybenzoesäureäthylester mit 210 g Kaliumcarbonat, 185 g Allylbromid und 300 g Aceton 6 Stunden lang gekocht. Bei der Aufarbeitung ging in die alkalischen Waschlaugen fast nichts ein, der Ester hatte sich also vollständig umgesetzt. Durch Destillation im Vakuum (10 mm) wurden 296 g (95 Proz. der Theorie) von reinem, konstant bei 156° siedenden Allylätherester erhalten. Derselbe ist ein farb- und geruchloses Öl, das in Kältemischung vollständig zu einer nadelig-krystallinischen Masse erstarrt und um — 5° wieder schmilzt.

Allyläther-4-oxybenzoesäure (*4-Allyloxy-benzoesäure*, II).

Der Ester wurde mit der gleichen Gewichtsmenge starken methylalkoholischen Kalis (30 prozentig) einige Zeit gekocht und löste sich danach klar in Wasser auf. Die ausgefällte Säure wurde durch Umlösen aus heißem verdünnten Alkohol in farblosen Blättchen und dünnen Täfelchen vom Schmelzp. 162° erhalten. Schön krystallisiert sie auch aus heißem Benzol.

0,1571 g lieferten 0,3891 CO_2 und 0,0799 H_2O.
0,6292 g verbrauchten 35,4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$	Gef.
C	67,39	67,55
H	5,66	5,69
Molgew.	178,1	177,8

4-Oxy-3-allylbenzoesäureäthylester, III.

296 g des 4-Allyloxy-benzoesäureesters wurden im Ölbad eine halbe Stunde auf 220—250° erhitzt. Freiwilliges Aufkochen trat nicht ein. Daß gleichwohl vollständige Umwandlung erfolgt war, ergab sich aus der

Digitized by Google

Destillation, bei der unter 9 mm Druck fast alles um 185° überging; der Siedepunkt hatte sich also gegen den des ursprünglichen Esters um etwa 30° erhöht. Das nach dem Destillieren gleich festgewordene Produkt wurde mit Petroläther verrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Erhaltene Menge 276 g = 93 Proz. der Theorie.

Der Ester schmilzt bei 78°; er löst sich leicht und klar in Natronlauge und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; gut umkrystallisierbar ist er aus heißem Benzin oder Schwefelkohlenstoff.

0,2282 g gaben 0,5856 CO_2 und 0,1408 H_2O.
0,2902 g „ 0,7436 CO_2 „ 0,1798 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gef.	
C	69,87	69,99	69,88
H	6,84	6,90	6,93

4-Oxy-3-allylbenzoesäure, IV.

20 g des vorigen Esters wurden in 100 ccm Doppeltnormalnatronlauge gelöst und eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Säure durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure gefällt und durch Umlösen aus heißem Wasser gereinigt.

0,2010 g gaben 0,4946 CO_2 und 0,1044 H_2O.
0,1454 g „ 0,3578 CO_2 „ 0,0729 H_2O.
0,1942 g verbrauchten 10,9 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.[1])

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$	Gef.	
C	67,39	67,11	67,11
H	5,66	5,81	5,61
Molgew.	178,1	178,2	—

Die Säure schmilzt bei 128°. In heißem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich und kommt beim Erkalten in kurzen Nädelchen und Prismen heraus. Von Alkohol, Äther, Aceton und Essigester wird sie leicht, von Chloro-

[1]) Phenolphthalein war als Indicator hier und in den folgenden Fällen nicht zu gebrauchen, weil das Phenolhydroxyl der Säure zu einem gewissen Betrage mittitriert wurde. Statt dessen wurde Methylrot oder Lackmus angewandt.

Digitized by Google

form und Benzol schwieriger gelöst. Aus heißem Benzol krystallisiert sie bei ruhigem Stehen in glasglänzenden dicken Täfelchen.

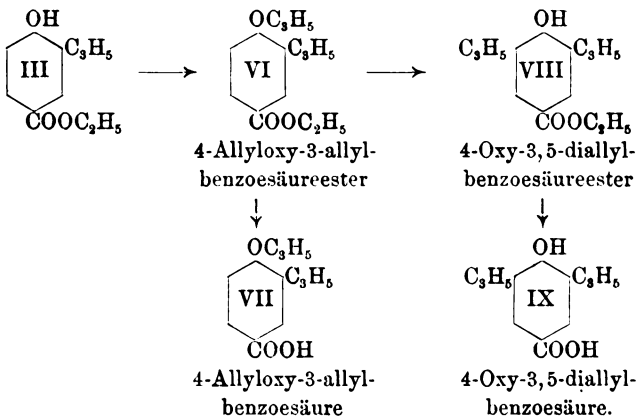
4-Oxy-3-propenylbenzoesäure, V.

10 g der vorigen Säure wurden mit 20 g Ätzkali und 10 g Wasser eine Stunde auf 180° erhitzt. Die Schmelze löste man in Wasser, fällte die Säure aus und reinigte sie durch Lösen in wenig Essigester und Ausfällen mit Petroläther. Sie schmolz dann bei 169° und behielt diesen Schmelzpunkt auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei.

0,1504 gaben 0,3705 CO_2 und 0,0766 H_2O.
0,2543 g verbrauchten 14 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$	Gef.
C	67,39	67,18
H	5,66	5,69
Molgew.	178,1	181,6

b) *Diallylierung.*



4-Allyloxy-3-allylbenzoesäureäthylester (VI) *und zugehörige Säure* (VII).

103 g des Esters III, der Behandlung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid unterzogen, lieferten 110 g des Esters VI vom Siedep. 176° (9 mm). Das ölige Destillat

Digitized by Google

gab bei probeweiser Behandlung mit Natronlauge an diese nichts ab; von C-Allylderivat war also bei der Destillationstemperatur noch nichts entstanden.

Die aus dem Ester durch Verseifung erhaltene Säure stellte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol kleine farblose Blättchen dar. Sie schmolz (vorher etwas sinternd) bei 140°.

0,1502 g gaben 0,3938 CO_2 und 0,0878 H_2O.
0,2447 g verbrauchten 11,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$	Gef.
C	71,52	71,50
H	6.47	6,54
Molgew.	218,1	218,1

4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäureäthylester (VIII) *und zugehörige Säure* (IX).

Die Umlagerung des Esters VI in diesen Ester VIII erfolgt leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn der erstere eine halbe Stunde im Ölbad auf 220° bis 230° erhitzt wird. Bei der Vakuumdestillation ging die ganze Menge, ohne nennenswerten Rückstand zu hinterlassen, bei 184—194° (9 mm) über. Das Destillat erstarrte sofort und wurde aus heißem Benzin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 94°; leicht und vollständig in Natronlauge löslich.

0.2895 g gaben 0,7750 CO_2 und 0,1884 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_3$	Gef.
C	73,13	73,01
H	7,37	7,28

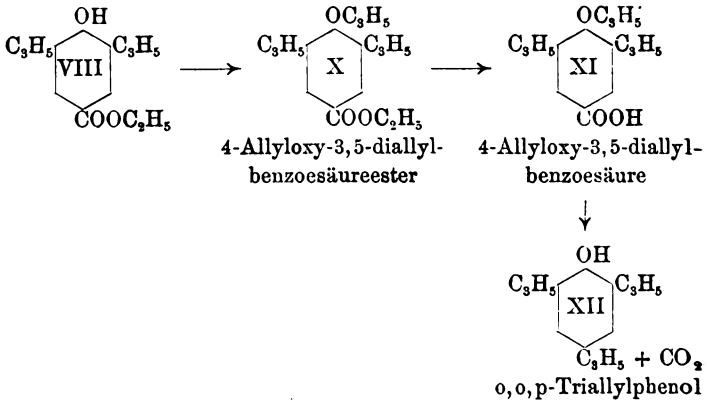
Zur Gewinnung der freien Säure wurde der Ester mit überschüssiger Doppeltnormal-Natronlauge 1 Stunde lang gekocht. Die ausgefällte Säure ließ sich gut aus heißer verdünnter Essigsäure (50prozentiger) umkrystallisieren und schoß beim Erkalten in langen farblosen Nadeln an. Sie schmilzt bei 108°.

0.1577 g gaben 0,4128 CO_2 und 0,0891 H_2O.
0.3133 g verbrauchten 14,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gef.
C	71,52	71,39
H	6,47	6,32
Mol.-Gew.	218,1	219,1

c) *Triallylierung.*



4-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäureäthylester (X) *und zugehörige Säure* (XI).

Aus 25 g des Esters VIII resultierten bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid 27 g von dem Ester X als farb- und geruchloses, ganz schwach gelbstichiges Öl. Im Vakuum ließ sich der Ester noch unzersetzt destillieren und siedete unter 10 mm Druck bei 190°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck trat plötzliche Umwandlung in ein braunes Harz ein.

Die Verseifung erfolgt leicht bei kurzem Erwärmen mit methylalkoholischem Natron. Die Säure (XI) krystallisiert aus heißem verdünnten Methylalkohol oder 50 prozentiger Essigsäure in Nadeln, aus Benzin in kompakteren Krystallen. In den gewöhnlichen organischen Solvenzien ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 97°.

0,7182 g verbrauchten 27,8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_3$	Gef.
Molgew.	258,1	258,3

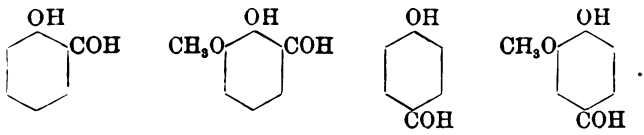
Digitized by Google

Umwandlung der 4-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäure in o,o,p-Triallylphenol.

Diese Reaktion stellt mit ihrem absolut quantitativen Verlauf ein besonders schönes Beispiel der Carboxylverdrängung dar. Beim Erhitzen von 10 g der Säure begann die Kohlensäureabspaltung von etwa 150° ab. Langsam wurde weiter erhitzt bis 300°, wo gleichmäßiges Sieden eintrat. Die Menge der entwickelten Kohlensäure betrug 1,68 g entsprechend 99 Proz. der Theorie. Bei nachheriger Vakuumdestillation (9 mm) ging alles bei 152° über. Das ölige Destillat hatte die Dichte 0,978 (15°). Das daraus dargestellte Phenylcarbaminat (Nadeln aus Benzin) schmolz bei 97°. Es lag also reines *Triallylphenol*[1]) vor.

Vierter Abschnitt: Die Allylumlagerung bei den Phenolaldehyden.

Vier solcher Aldehyde wurden untersucht: zwei 2-Oxyaldehyde, *Salicylaldehyd* und das sogenannte *Orthovanillin*, und zwei 4-Oxyaldehyde, *4-Oxybenzaldehyd* und das *gewöhnliche Vanillin:*



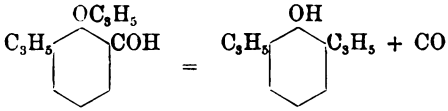
Bei allen tritt die Wanderung des Allyls vom Sauerstoff in den Kern mit großer Leichtigkeit ein; Salicylaldehydallyläther z. B. ist nach kurzem Kochen quantitativ in C-Allylsalicylaldehyd verwandelt. Der Vorgang läßt sich wiederholen, indem man nach erfolgter Umlagerung aufs neue am Sauerstoff allyliert und durch Erhitzen abermals umlagert. Beim 4-Oxybenzaldehyd

[1]) Analyse und nähere Beschreibung dieses Triallylphenols siehe unter Salicylsäure.

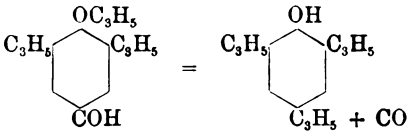
Digitized by Google

konnten auf diese Weise drei Allyle[1]), eins nach dem anderen, in den Kern hinübergetrieben werden.

Besonders interessant gestalten sich die Verhältnisse, wenn an dem Platze (Ortho oder Para zu OH), den das Allyl besetzen möchte, der Aldehydrest (Formyl, COH) steht. In Form von Kohlenoxyd[2]) wird er verdrängt und seine Stelle vom Allyl eingenommen. Als Beispiel hierfür diene die zweite Umlagerung beim Salicylaldehyd



und die dritte beim 4-Oxybenzaldehyd



Die Abspaltung des Aldehydrestes aus Oxyaldehyden als CO kann gewissermaßen als eine Umkehrung der Gattermannschen Synthesen von Oxyaldehyden aus Kohlenoxyd und Phenolen betrachtet werden.

Bezüglich des Ortes, an den das Allyl wandert, hat sich folgendes ergeben. Entschieden bevorzugt wird auch hier die Orthostellung[3]), und zwar in erster Linie die *freie* (d. h. nicht von COH besetzte) Orthostellung. In diese, falls sie vorhanden, tritt das Allyl (vom Sauerstoff her) immer zunächst ein. Salicylaldehyd, mit *einer* solchen Stellung, allyliert sich daher zunächst zu 3-Allylsalicylaldehyd:

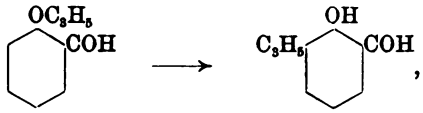
---

[1]) Das dritte unter Verdrängung der Aldehydgruppe; vgl. darüber im folgenden.

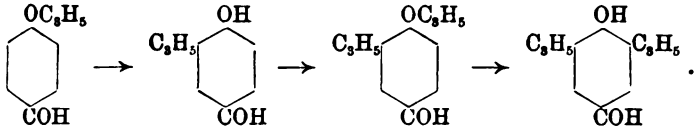
[2]) Über Abspaltung von Kohlenoxyd aus aromatischen Oxyaldehyden beim Erhitzen mit Schwefelsäure vgl. Bistrzycki und Fellmann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 772 (1910).

[3]) Ortho und Para immer in Bezug auf OH bzw. OC_3H_5 gemeint, während bei der Zahlenbezeichnung wie üblich von COH als 1 ausgegangen ist.

Digitized by Google

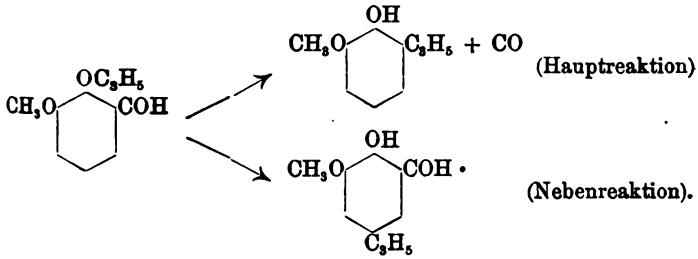


4-Oxybenzaldehyd, mit *zwei* freien Orthostellungen, gibt schrittweise 3-Allyl- und 3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd:



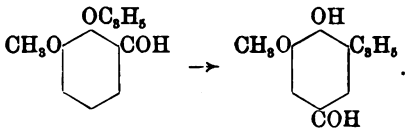
Verdrängung des Formyls findet in beiden Fällen erst bei der weiteren Allylierung statt.

In zweiter Linie kommt die *mit Formyl besetzte* Orthostellung in Betracht, diese noch mehr als selbst die *freie* Parastellung. Doch grenzen sich hier die Umlagerungen nicht ganz scharf voneinander ab. Hat man einen Oxyaldehyd mit COH in Ortho und mit freiem Para (Allylsalicylaldehyd, Orthovanillin), so wendet sich das Allyl zwar *hauptsächlich*, unter Verdrängung des Formyls, nach Ortho; zugleich aber tritt, unter Verbleiben des Formyls, *ein kleinerer Teil* nach Para über:



In dem hier angeführten Falle, beim Orthovanillinallyläther, läßt sich sogar noch eine *dritte* Verschiebung beobachten, darin bestehend, daß das Formyl, um den Orthoplatz für das Allyl frei zu machen, von Ortho nach Para hinübergedrängt wird, so daß aus dem Derivat des Orthovanillins ein solches des gewöhnlichen Vanillins entsteht:

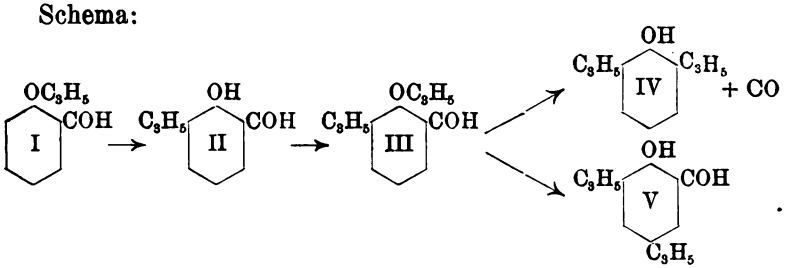
Digitized by Google



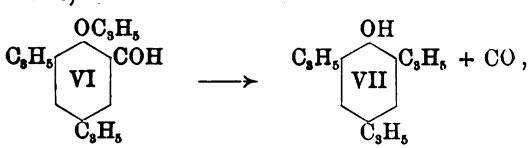
Ausschließlicher Übergang des Allyls nach Para erfolgt nur dann, und zwar ziemlich leicht, wenn *beide* Orthostellungen durch nicht verdrängbare Gruppen besetzt sind. Dabei ist es ohne wesentlichen Belang, ob die Parastellung frei ist oder ob sie die Aldehydgruppe enthält; wenn letztere vorhanden, wird sie auch aus diesem Platz mit Leichtigkeit als Kohlenoxyd verdrängt.

I. Salicylaldehyd.

Die Allylierung vollzieht sich nach folgendem Schema:



In Worten: *Salicylaldehydallyläther* (I) lagert sich beim Kochen glatt und ausschließlich in *3-Allylsalicylaldehyd* (II) um. Der aus letzterem durch erneute Allylierung dargestellte Allyläther (III) verändert sich beim Erhitzen nach zwei verschiedenen Richtungen hin. Zur Hauptsache (etwa $^3/_4$) geht er unter Kohlenoxydabspaltung in *o,o-Diallylphenol* (IV) über, zum Rest (etwa $^1/_4$) ohne Abspaltung von Kohlenoxyd in *3,5-Diallylsalicylaldehyd* (V). — Die nochmalige Allylierung des letzteren, die unter abermaliger Verdrängung des Formyls zu o,o,p-Triallylphenol führen müßte,

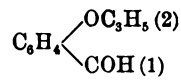


Digitized by Google

wurde unterlassen, da das Triallylphenol leichter auf andere Weise (von der Salicylsäure und vom 4-Oxybenzaldehyd aus) zu beschaffen ist.

a) *Monoallylierung.*

1. *Salicylaldehydallyläther (2-Allyloxy-benzaldehyd),*



wurde durch vierstündiges Kochen von Salicylaldehyd[1]) (122 g) mit absolutem Alkohol[2]) (160 g), Kaliumcarbonat (140 g) und Allylbromid (121 g) in fast der berechneten Menge erhalten. Dieses günstige Resultat ist um so mehr zu beachten, als die Alkylierung des Salicylaldehyds nach der alten Methode (mit Alkyljodiden und Kali) recht unbefriedigende Ausbeuten liefert.[3]) — Der Allyläther ist ein farbloses, angenehm und charakteristisch riechendes Öl, das unter 10 mm Druck bei 130° siedet und zwar

[1]) Reiner Salicylaldehyd kann aus dem billigen technischen Produkt, dessen Preis nur etwa ein Zehntel von dem des reinen Präparats beträgt, leicht folgendermaßen erhalten werden: In einen starken Überschuß von heißgesättigter und dann auf Lauwärme erkalten gelassener Kupferacetatlösung trägt man den Aldehyd ein, schüttelt gut durch, läßt einige Stunden in Eis stehen, saugt den abgeschiedenen Kupfer-Salicylaldehyd ab, wäscht ihn gründlich mit Alkohol und zuletzt mit Äther aus und zerlegt ihn mit verdünnter (10 prozentiger) Schwefelsäure. Der mit Äther aufgenommene Aldehyd wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet und destilliert, wobei er innerhalb eines Grades übergeht. Ausbeute bei einigermaßen gutem Rohprodukt etwa 80 Proz.

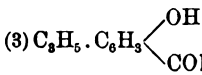
[2]) Die Anwendung von Aceton als Verdünnungsmittel ist hier und in allen folgenden Fällen nicht angängig, da dasselbe sich zum Teil mit den Aldehyden kondensiert.

[3]) Vergleiche z. B. Löw [Wiener Monatsh. 12, 395 (1891)] und Bistrzycki [Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3087 (1901)], die bei der Äthylierung des Salicylaldehyds kaum die Hälfte an Äthyläther erhalten konnten. Augenscheinlich wird der entstehende Alkoxybenzaldehyd durch das vorhandene Kali zum Teil in Säure und Alkohol zersetzt. — Gute Resultate erhielt dagegen Irvine [Journ. chem. Soc. 79, 669 (1901)] bei der Methylierung des Salicylaldehyds mit Methyljodid und Silberoxyd.

Digitized by Google

völlig unverändert, während es sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck vollständig in das C-Allylderivat umlagert. Sein spez. Gewicht bei 15° ist 1,094. Mit Natriumbisulfit geschüttelt erstarrt es rasch zu einer festen Masse.

2. *3-Allylsalicylaldehyd (2-Oxy-3-allylbenzaldehyd)*,



Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme tritt, ohne daß die Flüssigkeit sich merklich färbt, um 220—230° ein lebhaftes, von selbst weitergehendes Aufkochen ein, nach dessen Ablauf der Allyläther zum größten Teil schon in das C-Allylderivat verwandelt ist. Zur Vervollständigung der Umlagerung läßt man noch einige Zeit sieden und destilliert dann ab, wobei das meiste bei 242—244°, ein kleiner Rest bis 250° übergeht. Im Kolben bleibt fast nichts zurück. Das Destillat ist, wie seine völlige Löslichkeit in Alkali zeigt, schon nahezu reiner Allylsalicylaldehyd, den man für die weiteren Umsetzungen direkt verwenden kann.[1]) — Für die Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurde ein Teil noch über das Kupfersalz gereinigt. Aus 50 g des mit der vierfachen Menge Alkohol verdünnten Rohaldehyds resultierten beim Schütteln mit 500 g heißer Kupferacetatlösung (kalt gesättigt) 40 g des schön krystallinischen Salzes, das nach dem Absaugen und Auswaschen (erst mit Wasser und dann mit

[1]) Vorausgesetzt, daß der angewandte Allyläther rein, d. h. aus reinem Salicylaldehyd dargestellt war. Man kann indessen auch so verfahren, daß man sich aus dem rohen, nicht über das Kupfersalz gereinigten Salicylaldehyd einen mehr oder weniger unreinen Allyläther bereitet, diesen umlagert und dann die *ganze* Menge des Allylsalicylaldehyds der im folgenden beschriebenen Reinigung durch das Kupfersalz unterzieht. Alle aus dem unreinen Ausgangsprodukt übernommenen Beimengungen werden dadurch beseitigt.

Digitized by Google

Alkohol) durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde. Der zurückgewonnene Aldehyd siedete nunmehr innerhalb eines halben Grades und erwies sich bei der Analyse als völlig rein.

0,1507 g gaben 0,4072 CO_2 und 0,0820 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gef.
C	74,04	73,70
H	6,22	6,10

3-Allylsalicylaldehyd ist ein fast farbloses Öl von starkem, süßlich-gewürzhaftem Geruch, der ganz verschieden ist von dem unangenehm phenolartigen des Salicylaldehyds. Die Dichte ist 1,098 bei 15°, hat sich also gegen die des Allylätherderivats (1,094) nur sehr wenig erhöht. Unter gewöhnlichem Druck (755 mm) siedet der Aldehyd unzersetzt bei 245,5—246°. Der Vergleich des Vakuumsiedepunktes (111° bei 11 mm) mit demjenigen des Salicylaldehydallyläthers (130° bei 10 mm) zeigt, daß bei der Isomerisierung der Siedepunkt nicht gestiegen, sondern beträchtlich gefallen ist, wie dies die Erfahrungen beim Salicylsäureester und o-Nitrophenol erwarten ließen.

Verdünnte Natronlauge löst leicht mit hellgelber Farbe; nicht unbeträchtlich löst auch Natriumcarbonat. Die im ersten Augenblick klare hellgelbe Lösung in Ammoniak trübt sich sehr rasch und scheidet ein Öl, wohl das Imid, $C_6H_3(C_3H_5)(OH).CH{:}NH$, ab. Eisenchlorid färbt dunkel blauviolett (in Alkohol). Essigsaures Semicarbazid erzeugt sofort einen Niederschlag. Mit Natriumbisulfit scheint sich der Aldehyd nicht zu verbinden (Unterschied von dem Allylätherderivat).

Das *Kupfersalz,* $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$, bei der vorhin erwähnten Darstellung als lockere krystallinische Masse ausfallend, ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter löslich und krystallisiert daraus wie auch aus heißem Tetrachlorkohlenstoff in hübschen bräunlich olivefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 181°. Von Chloroform wird es

Digitized by Google

schon in der Kälte leicht mit dunkel olivegrüner Farbe gelöst.

0,1815 g gaben 0,4127 CO_2 und 0,0762 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4Cu$	Gef.
C	62,22	62,01
H	4,71	4,70

Recht charakteristisch ist auch das *Ferrisalz*, $Fe(C_{10}H_9O_2)_3$, zu dessen Darstellung man den Aldehyd (3 Mol.) nebst wasserfreiem Eisenchlorid (1 Mol.) in Alkohol löst und konz. wäßriges Kaliumacetat (3 Mol.) zugibt.[1]) Durch letzteres färbt sich die vordem dunkelviolette Lösung blutrot und scheidet allmählich schwarze, glitzernde Kryställchen ab, die man absaugt und mit verdünntem Alkohol und schließlich mit Wasser auswäscht.

0,1772 g gaben 0,4315 CO_2 und 0,0797 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{27}O_6Fe$	Gef.
C	66,78	66,41
H	5,05	5,03

Das Salz schmilzt bei 110—111°. In Alkohol löst es sich mit dunkelroter Farbe, die durch vorsichtiges Zufügen von Salzsäure erst rotviolett, dann blauviolett wird infolge des Übergangs von $(C_{10}H_9O_2)_3Fe$ in die chlorhaltigen Salze $(C_{10}H_9O_2)_2FeCl$ und $(C_{10}H_9O_2)FeCl_2$. Letztere sind es, die die Violettfärbung beim Zusatz von Eisenchlorid zu *freiem* Allylsalicylaldehyd bedingen (entsprechend natürlich auch bei Salicylaldehyd). Die Verhältnisse sind also ganz ähnlich denen, wie sie Claisen[2]) bei den Ferrisalzen der Oxymethylenverbindungen fand.

Mit Benzoldiazoniumchlorid kuppelt der Aldehyd in alkalischer Lösung leicht zu dem *Benzolazoderivat*, $C_6H_5.N_2.C_6H_2(C_3H_5)(OH).COH$, das beim Ansäuern als allmählich erstarrendes Öl ausfällt. Durch Umkrystallisieren

[1]) In derselben Weise kann auch das Ferrisalz des Salicylaldehyds erhalten werden, das aber weniger gut krystallisiert.

[2]) Claisen, diese Annalen 281, 343 (1894). Zu den Färbungen der Phenole durch Eisensalze vgl. auch Weinland und Binder, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 148, 1113, 2498 (1912).

Digitized by Google

aus heißem Petroläther wird es in kurzen feinen Prismen oder warzig vereinigten Nädelchen von gelber Farbe und dem Schmelzp. 71° erhalten.

0,1574 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gef.
N	10,53	10,60

Allylsalicylaldoxim, $C_3H_5.C_6H_3(OH).CH:NOH$. — 16,2 g des Aldehyds wurden in 110 ccm Doppeltnormalnatronlauge gelöst und nach Zugabe von 7,7 g Hydroxylaminchlorhydrat eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Zusatz von Essigsäure unter Kühlung schied sich das Oxim als bald fest werdendes Öl in der berechneten Menge ab.[1]) Umlösen aus heißem Benzin ergab farblose, anscheinend reguläre Krystalle vom Schmelzp. 79°. Eisenchlorid (in Alkohol) färbt tief dunkelblau. Kochen mit Mineralsäure liefert den Aldehyd zurück.

0,1544 g gaben 0,3805 CO_2 und 0,0866 H_2O.
0,1733 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 17° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.
C	67,76	67,21
H	6,26	6,28
N	7,91	7,83

Das Oxim war dargestellt worden in der Erwartung, daß es sich zu dem isomeren Säureamid, $C_3H_5.C_6H_3(OH).CO.NH_2$ würde umlagern lassen. Erwies sich dieses als identisch mit dem früher beschriebenen Allylsalicylsäureamid, so war damit auch für den Allylsalicylaldehyd die Orthostellung des Allyls (zum OH) nachgewiesen. Beim Salicylaldoxim selbst kann nach Claisen und Stock[2]) die entsprechende Umwandlung mittelst Acetylchlorid bewirkt werden. Hier, beim Allylderivat, verläuft die Reaktion aber anders. Mit Acetylchlorid (der doppelten

[1]) Nach demselben Verfahren kann auch Salicylaldoxim mit quantitativer Ausbeute erhalten werden.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 138 (1891). Vgl. auch Beckmann, ebenda **26**, 2622 (1893).

Digitized by Google

Menge) übergossen löst sich das Oxim für einen Augenblick klar auf, scheidet dann aber gleich einen krystallinischen Niederschlag ab, der etwa der Hälfte des angewandten Materials entspricht. Nach Zumischen von Petroläther wurde abgesaugt. Die Substanz erwies sich als chlorhaltig, gab aber nach längerem Verweilen im Vakuum über Natronkalk und Umkrystallisieren aus heißem Benzin das ursprüngliche (chlorfreie) Oxim vom Schmelzp. 79° zurück. Sie ist also nichts anderes als ein *Chlorhydrat* des *Oxims*, dessen lose gebundene Salzsäure der gleichzeitig stattgehabten Acetylierung eines anderen Teils des Oxims entstammt. — Dieses *Acetylderivat*, $C_3H_5.C_6H_3(OH).CH{:}N.O.CO.CH_3$, ist in der abgesaugten Mutterlauge (Acetylchlorid + Petroläther) enthalten.[1]) Läßt man dieselbe im Vakuum verdunsten, so bleiben schöne glasklare Krystalle zurück, große rechtwinklige Tafeln und dicke Prismen, die nach Umkrystallisieren aus heißem Benzin bei 58° schmelzen.

0,1633 g gaben 0,3911 CO_2 und 0,0861 H_2O.
0,1687 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_3$	Gef.
C	65,72	65,33
H	5,98	5,90
N	6,39	6,32

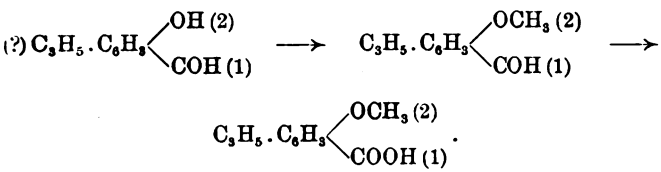
Auch dieses Acetylderivat gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. In verdünnter Natronlauge löst es sich nach einigem Schütteln klar auf unter Rückbildung des ursprünglichen Oxims. Über den Schmelzpunkt erhitzt kocht es stürmisch auf und spaltet Essigsäure ab, dabei wohl in Allylsalicylonitril übergehend.

Konstitution des Allylsalicylaldehyds. — Nachdem der Versuch, den Aldehyd mittelst des Oxims zur Allyl-

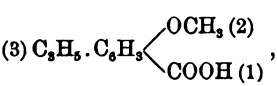
[1]) Das Absaugen und Abdunsten der Mutterlauge muß sofort, gleich nach der Ausscheidung des Oximchlorhydrats, geschehen. Bei einem Produkt, das über Nacht gestanden hatte, war die Ausscheidung wieder verschwunden und nach dem Abdunsten blieb nur ein dickes Öl zurück, das auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war.

Digitized by Google

salicylsäure in Beziehung zu bringen, fehlgeschlagen war, nachdem ferner mehrere Versuche, den Aldehyd direkt zu Allylsalicylsäure zu oxydieren, kein Resultat ergeben hatten, konnte der Nachweis für die Zusammengehörigkeit beider Verbindungen schließlich auf folgende Weise erbracht werden. Der Aldehyd wurde am Phenolhydroxyl methyliert und das so gewonnene Methylderivat zur entsprechenden Säure oxydiert:



Die letztere erwies sich als identisch mit der früher beschriebenen methylierten Allylsalicylsäure,



womit also nachgewiesen ist, daß auch der Aldehyd das Allyl in Ortho (zum OH) enthält.

Der *methylierte Allylsalicylaldehyd* (*2-Methoxy-3-allylbenzaldehyd*), nach dem Carbonatverfahren leicht erhältlich, ist ein farbloses, schwachriechendes Öl vom Siedepunkt (9 mm) 128°.

Die Oxydation zur Säure erfolgt am glattesten, wenn man dem in verdünnter Natronlauge mittelst eines Rührers feinverteilten Aldehyd nach und nach, im Laufe einiger Stunden, einen reichlichen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd zufügt. Die Ausbeute ist sehr gut. Die aus Benzin umkrystallisierte *2-Methoxy-3-allylbenzoesäure* schmolz für sich bei 55°, in Mischung mit der auf dem anderen Wege erhaltenen Säure (Schmelzp. 53°) bei 54°. Die Titration ergab das geforderte Molekulargewicht:

0.3900 g verbrauchten 20,3 ccm $^{n}/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
Molgew.	192,1	192,1

Digitized by Google

b) *Diallylierung.*[1])

1. *3-Allylsalicylaldehydallyläther* (*2-Allyloxy-3-allylbenzaldehyd*),

$$(3)\,C_3H_5.C_6H_3\begin{cases}OC_3H_5\,(2)\\COH\,(1)\end{cases}.$$

Die Umsetzung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid (in Alkohol) erfolgt langsamer als im ersten Falle; zehnstündiges Kochen ist erforderlich. Ausbeute 87 Proz. der berechneten Menge. Farbloses Liquidum vom Siedepunkt (11 mm) 145—147°.

Bei diesem Allyläther tritt, wie schon erwähnt, die normale Umlagerung (zu Diallylsalicylaldehyd) stark zurück gegen die Verdrängungsreaktion d. h. gegen die unter Kohlenoxydabspaltung erfolgende Bildung von o,o-Diallylphenol. Letztere, die Hauptreaktion, soll zunächst besprochen werden.

2. *o,o-Diallylphenol*[2]), $o,o\text{-}(C_3H_5)_2C_6H_3.OH$.

Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme nimmt man, wenn die Temperatur über 200° gestiegen ist, außer freiwilligem Aufsieden auch eine lebhafte Gasentwicklung wahr. Das Gas läßt sich am Ende des Steigrohrs entzünden und brennt dort längere Zeit mit blauer Flamme. Es ist reines Kohlenoxyd. Durch Messung des entbundenen Gases wurde festgestellt, daß etwa $^3/_4$ des Allyläthers dieser Spaltung anheimfallen:

> 10 g des Allyläthers, bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt, gaben 880 ccm CO (12°, 728 mm), entsprechend 0,993 g oder 72 Proz. von den 1,38 g, die bei *vollständiger* Spaltung des Allyläthers hätten entstehen sollen.

---

[1]) Die Diallylierung des Salicylaldehyds ist von Hrn. Dr. S. Link bearbeitet worden, dem ich für seine fleißige und geschickte Hilfe leider nicht mehr persönlich danken kann, da er bald nach Abschluß der Arbeit von einem bösartigen Halsleiden hingerafft wurde.
L. Claisen.

[2]) Über Bildung dieses Phenols auf anderem Wege vgl. im früheren, bei Allyläther-allylsalicylsäure.

Digitized by Google

Weitere Versuche lehrten, daß die Gasentwicklung schon von 180° ab beginnt, um mit gesteigerter Temperatur immer lebhafter, nach Eintritt des Siedens geradezu stürmisch zu werden. Durch Verdünnungsmittel wird sie nicht verhindert; in einer Mischung des Allyläthers mit dem fünffachen Volumen hochsiedenden Petroleums (Siedep. 220—230°) begann sie ebenfalls um 180°, dauerte bei allmählich erhöhter Temperatur etwa 8—10 Minuten an und ergab schließlich ebensoviel Gas wie in dem anderen Falle.

Eine größere Menge des Allyläthers wurde nun in Portionen von 10 g (ohne Verdünnungsmittel) bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht und dann rasch destilliert: wenig Färbung, sehr geringer Rückstand, so daß die Differenz zwischen Destillat (7,5 g) und angewandtem Äther hauptsächlich auf Rechnung des entwichenen Kohlenoxyds zu setzen ist. Das meiste ging bei 255—264°, der Rest ($^1/_8$) bis 275° über. Das Destillat war in starker Kalilauge fast klar löslich; zur Beseitigung von letzten Spuren des Allyläthers wurde diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt und das Produkt dann mit Säure wieder in Freiheit gesetzt. Erneutes Fraktionieren ließ wiederum das meiste bei 256—263° übergehen, eine schärfere Eingrenzung des Siedepunktes wollte nicht gelingen. Die Analyse dieses Hauptanteils ergab Zahlen, die schon annähernd auf Diallylphenol stimmen, während sie von den für Diallylsalicylaldehyd geforderten (77,19 Proz. C und 6,98 Proz. H) weit abweichen:

0,1371 g gaben 0,4085 CO_2 und 0,0989 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O$	Gef.
C	82,71	81,26
H	8,10	8,07

Da nach dem Vorigen die völlige Abtrennung der auf $^1/_4$ zu schätzenden Beimengung an Diallylsalicylaldehyd durch bloßes Fraktionieren nicht oder nicht leicht zu erzielen ist, wurde in der Folge so gearbeitet.

Digitized by Google

daß man den Aldehyd zunächst durch sein Semicarbazon beseitigte. 48 g Rohdestillat (erhalten aus 60 g Allyläther) wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und der notwendigen Menge Kaliumacetat versetzt unter Zufügen von soviel acetonfreiem Methylalkohol, daß die Mischung in der Hitze klar blieb. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und eintägigem Stehen saugte man von der Semicarbazonabscheidung (17 g, weitere Verarbeitung siehe unten) ab, wusch mit Wasser nach und schüttelte das in der Flüssigkeit als Öl suspendierte unangegriffene Diallylphenol mit Äther aus. Nach Verjagen des letzteren wurde das Öl noch einen Tag lang unter gelindem Erwärmen mit einer konz. Lösung von phenylhydrazinsulfosaurem Kalium[1]) durchgeschüttelt, das die letzten Reste von Aldehyd wegnahm. Nunmehr gab das Öl mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr (die das Rohdestillat sehr stark zeigt), siedete unter 12 mm Druck ganz scharf bei 120° und erwies sich bei der Analyse als völlig rein:

0,1505 g gaben 0,4557 CO_2 und 0,1079 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,71	82,85
H	8,10	8,02

Aus den 48 g Rohdestillat wurden etwa 30 g von diesem ganz reinen Diallylphenol erhalten.

o,o-Diallylphenol ist ein farbloses, schwach thymolartig riechendes Liquidum vom Siedep. 256,5° (756 mm) und der Dichte 0,9905 (15°). In Kalilauge ist es nicht eben leicht, aber bei genügender Konzentration doch fast klar löslich. Eisenchlorid gibt in der wäßrigen Suspension keine, in Alkohol eine schwache bräunliche Färbung.

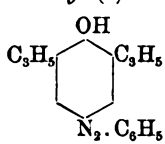
Die Konstitution des Phenols als o,o-Derivat kann mit Rücksicht auf seine Bildung nicht zweifelhaft sein. Denkbar ist ja nur zweierlei: 1. die im vorigen an-

[1]) Diese Methode habe ich früher, bei meinen Acetalisierungsarbeiten, oft und mit gutem Erfolg benutzt, um aus Aldehydacetalen die noch beigemengten Aldehyde zu entfernen. **Claisen.**

Digitized by Google

genommene *direkte* Verdrängung des Formyls (als CO) durch das Allyl mit Eintritt des letzteren in Ortho, und 2. primäre Umlagerung zu 3,5-Diallylsalicylaldehyd mit *sekundärer* Spaltung desselben in CO und o,p-Diallylphenol. Diese Spaltung ist aber ausgeschlossen, weil der 3,5-Diallylsalicylaldehyd (siehe im folgenden) ein ganz beständiger Körper ist, der beim Erhitzen auf 200—230° keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt. Somit kann die Reaktion nur als ein direkter Ersatz des Formyls durch das Allyl gedacht werden.

Mit dieser Annahme des Freiseins der Parastellung stimmt bestens überein, daß das Diallylphenol mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung leicht und glatt zu einer *Benzolazoverbindung* (*o,o-Diallyl-oxyazobenzol*)

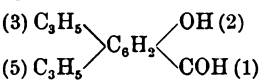


kuppelt. Beim Ansäuern fällt dieselbe ölig aus, erstarrt allmählich und kann durch Lösen in heißem Petroläther und Abkühlen mit Kältemischung in rotgelben, glänzenden, flachen Prismen und Rhomben vom Schmelzp. 37° erhalten werden.

0,2486 g verbrauchten zur Reduktion 35,4 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gef.
N	10,08	9,97

3. *3,5-Diallylsalicylaldehyd* (*2-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd*),



Von dem aus den 48 g Rohdestillat erhaltenen *Semicarbazon* (17 g) wurde ein Teil mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert: kurze, drusig vereinigte Nädelchen vom unscharfen Schmelzp. 154—156°.

0,1621 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 17° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N_3O_2$	Gef.
N	16,22	16,04

Digitized by Google

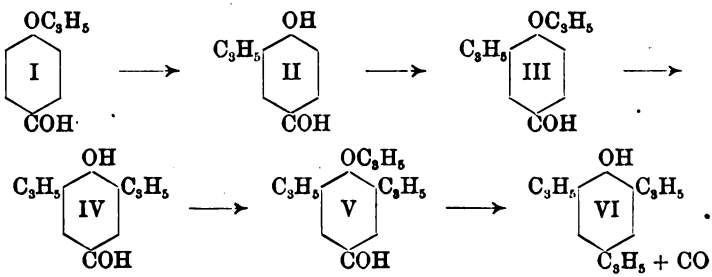
Der Rest (15 g) wurde durch Kochen mit 10 prozentiger Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf zersetzt. Langsam ging ein Öl über, das nach seiner Isolierung bei 138—143° (10 mm) siedete (8 g). Auch hier ist also der Übergang vom Allylätherderivat (Siedep. 145—147° bei 11 mm) zum C-Allylderivat wieder mit einem Fallen des Siedepunktes verbunden. — Der 3,5-Diallylsalicylaldehyd ist ein schwachgelbes Öl, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe löslich, mit Eisenchlorid eine tintenartige blauschwarze Färbung gebend. Mit Natriumbisulfit scheint er sich nicht zu verbinden.

Anhang: Saligenin.

Nach den Versuchen mit Salicylsäure und Salicylaldehyd schien es von Interesse, auch den (am Phenolhydroxyl allylierten) Allyläther des *Saligenins*, $C_6H_4(OC_3H_5).CH_2.OH$, auf seine Umlagerungsfähigkeit zu prüfen. Wir stellten ihn daher aus Saligenin nach dem Carbonatverfahren dar und erhielten ihn als farbloses Öl vom Rohsiedepunkt (9 mm) 133—150°. Die Umlagerung verlief indessen nicht normal; beim Erhitzen trat sonderbarerweise starke Abspaltung von Formaldehyd ein nebst Bildung von Wasser; der größte Teil verharzte.

II. 4-Oxybenzaldehyd.

Die Allylierung verläuft hier sehr einfach und übersichtlich. Zwei freie Orthostellungen sind vorhanden; diese werden, eine nach der andern, von Allyl besetzt. Der in Para befindliche Aldehydrest wird bei der dritten



Digitized by Google

Allylierung durch das Allyl als Kohlenoxyd verdrängt. Die entstehenden C-Allylderivate sind also 1. *3-Allyl-4-oxybenzaldehyd* (II), 2. *3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd* (IV), 3. *o,o,p-Triallylphenol* (VI).

Die Vorprodukte der Umlagerung, die Allyläther I, III und V, können in der öfters beschriebenen Weise, durch 7—9stündiges Kochen der betreffenden Phenole in konzentriert alkoholischer Lösung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid, leicht und mit sehr guter Ausbeute erhalten werden. Alle drei sind ölig; I siedet bei 142° (10 mm), III bei 164° (10 mm); VI konnte nicht destilliert werden, da er während des Siedens schon Kohlenoxyd abspaltet. Im Gegensatz zu den entsprechenden Salicylaldehydderivaten sind diese Allylätheraldehyde stark autoxydabel und scheiden beim Stehen an der Luft bald die zugehörigen festen Allyläther-4-oxybenzoesäuren ab.

Hier in der Parareihe sind die Siedepunktsverhältnisse wieder normal, d. h. die C-Allylderivate sieden *höher* als die isomeren Allyläther: II um 37° höher als I, IV um 22° höher als III.

a) *Monoallylierung zu 3-Allyl-4-oxybenzaldehyd (4-Oxy-3-allylbenzaldehyd)*,

(3) $C_3H_5.C_6H_3\begin{cases}OH\ (4)\\COH\ (1)\end{cases}$.

Die Umlagerungstemperatur des 4-Oxybenzaldehydallyläthers liegt ziemlich hoch, bei 260—270°. Dann aber setzt die Reaktion so lebhaft ein, daß das Thermometer (in der Flüssigkeit) mit einem Ruck bis über 300° steigt und die Flüssigkeit von selbst in starkes Sieden kommt. Ganz ohne Nebenzersetzungen geht es nicht ab; etwas Wasser tritt auf und beim Abdestillieren bleibt eine ziemliche Menge Harz zurück. Die Ausbeute (günstigstenfalls 66 Proz.) läßt daher zu wünschen.

Der um 179° (9 mm) übergehende Aldehyd wird gleich nach der Destillation fest. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol-Benzin erhält man ihn in farblosen

Digitized by Google

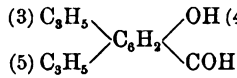
Blättchen vom Schmelzp. 66°. Mit Eisenchlorid gibt er, wie der 4-Oxybenzaldehyd selbst, keine Färbung. In Natriumbisulfit löst er sich beim Erwärmen reichlich auf.

Für die Analyse wurde ein Teil nochmals durch Lösen in etwas Ameisensäure und Zugabe von Wasser bis zur Trübung gereinigt; beim Stehen schieden sich zentimetergroße, sehr dünne Blätter ab.

0,2154 g gaben 0,5836 CO_2 und 0,1176 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gef.
C	74,04	73,89
H	6,22	6,11

b) *Diallylierung zu 3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd (4-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd)*,



Auch beim 3-Allyl-4-oxybenzaldehydallyläther steigt, nachdem man auf 250° gekommen, die Temperatur plötzlich von selbst weiter auf 310°. Die Umlagerung wird daher zweckmäßig in kleineren Portionen (20—30 g) vorgenommen. Bei der Vakuumdestillation (10 mm) gehen etwa $^2/_3$ bei 185—190° über; der Rest hinterbleibt als Harz. Das sofort erstarrende Destillat wird aus heißem Benzin oder heißer verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 67,5°, in siedendem Wasser nicht unerheblich löslich, sehr leicht in heißer konz. Sodalösung. Mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1453 g gaben 0,4101 CO_2 und 0,0912 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$	Gef.
C	77,19	76,98
H	6,98	7,02

c) *Triallylierung; Übergang des 3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd-allyläthers unter Kohlenoxydabspaltung in o,o,p-Triallylphenol:*

$o,o,p\text{-}(C_3H_5)_3C_6H_2.OH$.

Beim Erhitzen des Allyläthers beginnt die Abspaltung von Kohlenoxyd schon um 170° und wird mit

Digitized by Google

erhöhter Temperatur bald sehr lebhaft. Bei einem quantitativen Versuch wurde die entwickelte Gasmenge zu 74 Proz. der berechneten gefunden:

> 10 g des Allyläthers, bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt, gaben 730 ccm CO (über Wasser aufgefangen bei 15° und 762 mm) entsprechend 0,85 g; theoretisch hätten sich 1,156 g entwickeln müssen.

Bei einem größeren Versuch wurden 45 g bis zur Beendigung der Zersetzung d. h. bis zum Eintritt gleichmäßigen Siedens (305°) erhitzt. Nachfolgende Destillation im Vakuum ließ das meiste (20 g) bei 152—162° (10 mm) übergehen. Bei nochmaligem Rektifizieren stellte sich der Siedepunkt ganz scharf auf 152—153° (10 mm) ein. Hierin und in allen sonstigen Eigenschaften entsprach das Produkt so vollständig dem früher von der Salicylsäure und 4-Oxybenzoesäure aus erhaltenen *o,o,p-Triallylphenol*, daß die nochmalige Analyse für überflüssig erachtet werden konnte.

III. Orthovanillin (2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd)[1]).

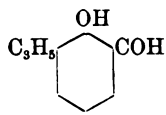
Wenn beim 4-Oxybenzaldehyd (mit *zwei* freien o-Stellungen) die Formylverdrängung erst bei der *dritten* Allylierung eintritt, beim Salicylaldehyd (mit nur *einer*

[1]) Den Hinweis auf dieses für unsere Zwecke sehr geeignete Material verdanke ich Hrn. Professor Pauly in Würzburg und Hrn. Dr. H. Blum von den Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Der genannten Fabrik sowie der Société Chimique des Usines du Rhône bin ich für gütige Überlassung beträchtlicher Mengen dieses Orthovanillins, das bei der Fabrikation des gewöhnlichen Vanillins aus Guajacol als Nebenprodukt abfällt, zu vielem Dank verbunden.

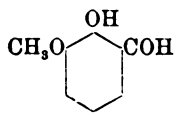
Herr Dr. H. Blum hatte gegen Ende vorigen Jahres die Freundlichkeit mir mitzuteilen, daß er nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung einige Versuche darüber gemacht habe, ob aus dem Orthovanillin, das an sich kein Riechstoff ist, durch C-Allylierung ein Riechstoff zu erhalten sei. Beim Erhitzen des Allyläthers hatte er, wie wir beim Allylsalicylaldehydallyläther, die Entwicklung von Kohlenoxyd bemerkt und ein Öl erhalten, das ihm mit dem von mir beschriebenen Orthoeugenol identisch schien. Da

Digitized by Google

freien o-Stellung) dagegen schon bei der *zweiten*, so muß beim o-Vanillin, das überhaupt *keine* freie o-Stellung mehr enthält, die Verdrängung bereits bei der *ersten* Allylierung erfolgen. Oder noch zutreffender: da das o-Vanillin hinsichtlich der Stellung seiner Substituenten dem ersten Allylierungsprodukt des Salicylaldehyds entspricht,

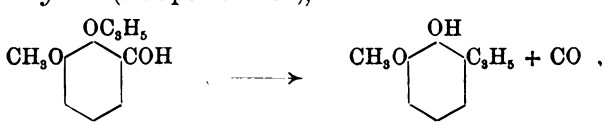


Allylsalicylaldehyd

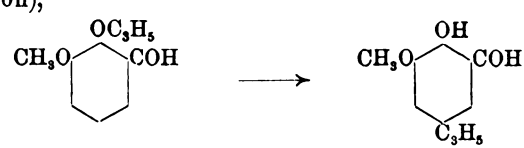


o-Vanillin

werden bei der *ersten* Allylierung des o-Vanillins dieselben Verhältnisse gegeben sein wie bei der *zweiten* des Salicylaldehyds. Wie dort wird man also auch hier einen doppelten Verlauf der Reaktion zu erwarten haben: einerseits die unter Kohlenoxyd erfolgende Bildung von *Orthoeugenol* (Hauptreaktion),



und andererseits die unter Übertritt des Allyls nach Para erfolgende Bildung von *5-Allyl-o-vanillin* (Nebenreaktion),



Soweit war das Verhalten des o-Vanillinallyläthers vorauszusehen und soweit wurde es auch bei unseren

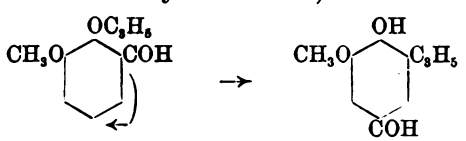
---

ein Riechstoff sich nicht ergab, hatte Herr Dr. Blum die Liebenswürdigkeit, mich von seinen Versuchen in Kenntnis zu setzen und mir die Fortsetzung derselben anheimzustellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte. Die Weiterführung der Arbeit hat dann gezeigt, daß außer Orthoeugenol auch Allyl-o- und Allyl-p-vanillin entsteht.

Ausführlicheres über Orthovanillin vgl. bei Nölting, Ann. chim. phys. (8) **19**, 476 (1910); Bull. Soc. ind. Mulhouse **79**, 401 (1909); Zentralbl. **1910** I, 1880. Claisen.

Digitized by Google

Versuchen bestätigt gefunden. Nicht vorauszusehen war dagegen eine *dritte* Reaktion, die sich nebenher noch abspielt und die als Beispiel einer *doppelten* Umlagerung theoretisch von besonderem Interesse ist. Neben dem eben erwähnten 5-Allyl-o-vanillin entsteht nämlich auch das 5-Allylderivat des *gewöhnlichen Vanillins*, das natürlich viel leichter und reichlicher aus dem letzteren selbst zu erhalten ist. Hier, bei der Bildung des Allyl-p-vanillins aus o-Vanillinallyläther, finden also zwei Platzänderungen *zugleich* statt, von denen die eine (die Verdrängung des Formyls von Ortho nach Para) offenbar durch die andere (den Eintritt des Allyls in Ortho) verursacht ist:



Man sieht also, daß dem Bestreben des Allyls, vom Sauerstoff in den Kern zu gelangen, im vorliegenden Falle auf *dreierlei* Weise genügt wird, nämlich 1. durch Eintritt des Allyls in Ortho unter Austreibung des dort befindlichen Formyls als Kohlenoxyd (Hauptreaktion), 2. durch Übertritt des Allyls in die unbesetzte Parastellung (Nebenreaktion), endlich 3. durch die in noch kleinerem Betrage stattfindende Hinüberdrängung des Formyls nach Para, wodurch dann auch wieder der Orthoplatz für das Allyl frei wird.

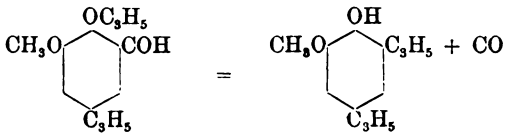
Die hier beobachtete Verschiebung von Formyl aus Ortho nach Para erinnert einigermaßen an die im gleichen Sinne erfolgende Verschiebung des Carboxyls bei dem bekannten Übergang von Salicylsäure in 4-Oxybenzoesäure[1]).

Die nochmalige Allylierung des Allyl-o-vanillins kann natürlich nur unter Verdrängung des Formyls stattfinden und ergibt dementsprechend unter Kohlenoxydabspaltung dasselbe *o,p-Diallylguajacol*, über dessen Bildung

[1]) **Ost**, Journ. prakt. Chem. [N. F.] 11, 392 (1872).

Digitized by Google

aus Eugenol und Orthoeugenol schon früher berichtet worden ist:



a) *Monoallylierung.*

Das von der Fabrik erhaltene o-Vanillin erwies sich als genügend rein. Zu $^{9}/_{10}$ destillierte es bei 132 bis 134° (12 mm); in dem geringen Rückstand war kein p-Vanillin[1]) nachzuweisen. Nochmals destilliert ging es scharf bei 128° (10 mm) über und schmolz nach dem Erstarren bei 45,5°.

Die Umwandlung in den *Allyläther* erfolgt rasch; dreistündiges Kochen genügt. 152 g o-Vanillin gaben 166 g von undestilliertem, durch Schütteln mit Natronlauge vom Ausgangsprodukt völlig befreitem Allyläther, der für die folgenden Versuche direkt verwandt wurde. Farbloses Öl von schwachem Geruch; kleinere Mengen lassen sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren (Siedep. 156—160° bei 12 mm), größere spalten dabei schon etwas Kohlenoxyd ab.

Von diesem o-Vanillinallyläther wurden nun zunächst 50 g über freier Flamme rasch erhitzt. Kohlenoxydabspaltung begann langsam schon von 170° ab. Nachdem man auf etwa 210° gekommen, stieg das Thermometer von selbst rasch auf 240° und es trat ein lebhaftes, von stürmischer Gasentwicklung begleitetes Aufsieden ein. Nach dem Erkalten wurde neuer Allyläther zugefügt, wieder erhitzt und so fortgefahren, bis die 166 g Allyläther verarbeitet waren.

Alsdann wurde das Ganze durch mehrmaliges Rektifizieren im Vakuum (12 mm) in zwei Fraktionen zerlegt:

[1]) p-Vanillin = gewöhnliches Vanillin, zum Unterschied von o-Vanillin.

Digitized by Google

eine vom Siedep. 120—160° (I) und eine zweite vom Siedep. 161—181° (II).

Fraktion I (60 g) bestand fast ganz aus *Orthoeugenol.* Etwas noch beigemengtes Allyl-o-vanillin konnte durch längeres Schütteln mit einer konz. Lösung von phenylhydrazinsulfosaurem Kalium leicht beseitigt werden. Nochmalige Destillation ergab dann 50 g reines Orthoeugenol vom Siedep. (9 mm) 115°. Das daraus dargestellte 4-Nitrobenzoat schmolz in Übereinstimmung mit der früheren Angabe bei 97° (Mischprobe) und hatte die geforderte Zusammensetzung:

0,3837 g verbrauchten zur Reduktion 74 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$.

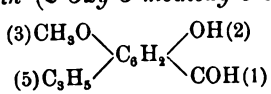
	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_5$	Gef.
NO_2	14,69	14,78

Fraktion II, die nach dem Erkalten ziemlich vollständig erstarrt war, konnte durch öfteres Umlösen aus einem Benzol-Benzingemisch in zwei Körper zerlegt werden.

Der schwerer lösliche davon (33 g) stellte farblose Krystalle von folgenden Eigenschaften dar: Schmelzp. 86°, Siedep. (9 mm) 173°, Eisenchloridreaktion dunkelblau. Er ist also identisch mit dem weiter unten (vgl. bei p-Vanillin) beschriebenen *5-Allyl-p-vanillin* oder *4-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd.*

Der in der Benzol-Benzinmutterlauge enthaltene leichter lösliche Körper ist

5-Allyl-o-vanillin (*2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*),



Zu seiner Abscheidung wurde die Mutterlauge verdampft und der Rückstand destilliert. Der bei 157 bis 167° (10 mm) übergegangene Hauptanteil erstarrte beim Erkalten völlig und wurde, um etwas noch vorhandenes Allyl-p-vanillin zu entfernen, aus heißem Benzin umkrystallisiert, wobei jenes ungelöst zurückblieb. Von

Digitized by Google

diesem schon annähernd reinen, bei 42—45° schmelzenden Produkt resultierten 36 g; indessen dürfte rücksichtlich der mit der Aufarbeitung verbundenen Verluste die Menge des entstandenen Allyl-o-vanillins beträchtlich höher, auf etwa 45 g, zu schätzen sein.[1])

Für die Analyse wurde nochmals aus heißem Petroläther und schließlich sehr konzentriert aus Methylalkohol umkrystallisiert; aus letzterem schied sich die Substanz erst nach starkem Abkühlen ab.

0,2800 g gaben 0,7063 CO_2 und 0,1577 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,71	68,80
H	6,30	6,30

5-Allyl-o-vanillin bildet schöne, glasglänzende, blaßgelbe Krystalle von tafeligem oder dickprismatischem Habitus und dem Schmelzp. 48—49°. Es ist fast geruchlos (o-Vanillin selbst hat starken, an Salicylaldehyd und etwas auch an Vanillin erinnernden Geruch). Wie die meisten 2-Oxyaldehyde färbt es die Haut intensiv gelb. Die Eisenchloridreaktion ist dunkelblau, mit schwachem Stich ins Blaugrüne. Kupferacetat ruft in der alkoholischen Lösung erst dunkelgrüne Färbung, dann Abscheidung eines gelbbräunlichen Kupfersalzes hervor.

Außer von Alkalien (Lösung intensiv gelb) wird das Allyl-o-vanillin auch von Alkalicarbonaten stark gelöst. Die Lösung in 10prozentigem Natriumcarbonat erstarrt rasch zu einer krystallinischen gelben Masse, die, wenn man sie absaugt und mit Wasser verreibt, in freien Oxyaldehyd und gelöst bleibendes Natriumsalz zerfällt.

---

[1]) Bei der nochmaligen Verarbeitung des gleichen Quantums (166 g) o-Vanillinallyläther, wobei viel langsamer als das erstemal erhitzt wurde, gestalteten sich die Mengenverhältnisse etwas anders: 80 g Orthoeugenol (früher 50 g), 56 g rohes Allyl-o-vanillin (45 g), 20 g Allyl-p-vanillin (33 g). Es scheint also die Art des Erhitzens, ob rasch oder langsam, auf den Gang der Zersetzung von einigem Einfluß zu sein.

Digitized by Google

Sie scheint also ein saures Natriumsalz zu sein. Dieses Verhalten gegen Sodalösung kann zur Reinigung des rohen Allyl-o-vanillins benutzt werden; das nach einigem Stehen abgeschiedene Salz wird scharf abgesaugt oder abgepreßt und durch Eintragen in verdünnte Essigsäure zersetzt.

Ein *Semicarbazon* von normaler Zusammensetzung scheidet sich bei der üblichen Behandlung rasch und reichlich ab. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmelzp. 195°.

0,1703 g gaben 23,9 ccm Stickgas bei 15° und 767 mm Druck.
0,1111 g „ 15,9 ccm „ „ 16° „ 754 mm „ .

	Ber. für $C_{12}H_{15}N_3O_3$	Gef.	
N	16,87	16,79	16,77

Wird Allyl-o-vanillin konzentriert in Alkohol gelöst und mit starkem wäßrigen Ammoniak versetzt, so gesteht die gelbe Lösung sehr bald zu einem dicken Brei von kurzen gelben Nädelchen, die sehr unscharf um 114° schmelzen. Wie die folgende Analyse zeigt, liegt ein *Iminoderivat*, $C_3H_5.C_6H_2(OCH_3)(OH).CH{:}NH$, vor:

0,1621 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 18° und 768 mm Druck.
0,1435 g „ 8,6 ccm „ „ 17° „ 769 mm „ .

	Ber, für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gef.	
N	7,33	7,17	7,14

b) *Diallylierung.*

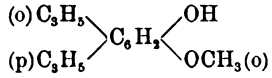
Fortsetzung der Allylierung ergab zunächst den *Allyl-o-vanillinallyläther*, der nach dem Abdestillieren des Solvens als farbloses Öl zurückblieb.

Die beim Erhitzen dieses Allyläthers zu erwartende Kohlenoxydabspaltung begann von etwa 170° ab; danach wurde langsam weiter erhitzt bis 285°, wo gleichmäßiges Sieden eintrat. Die abgespaltene Gasmenge betrug 92 Proz. der Theorie:

10 g entwickelten 920 ccm CO (15°, 722 mm) entsprechend 1,113 g; berechnet 1,206 g.

Digitized by Google

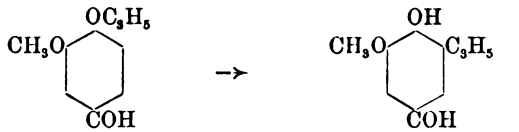
Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus *o,p-Diallylguajacol,*



Im Vakuum (10 mm) destilliert ging es unter Hinterlassung von etwas Harz hauptsächlich um 150° über (6 g). Das daraus bereitete 4-Nitrobenzoat (Nadeln) schmolz wie das früher erhaltene bei 136°.

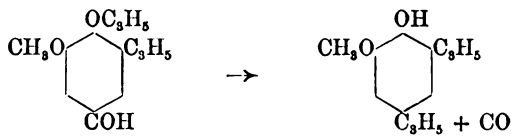
IV. Gewöhnliches Vanillin (p-Vanillin).

Hier, beim Vanillin, liegt die Sache wieder sehr einfach, viel einfacher als beim o-Vanillin. Das erste Allyl geht in die freie Orthostellung:



Vanillinallyläther — Allylvanillin

Das zweite Allyl wendet sich nach Para, indem es das dort befindliche Formyl als Kohlenoxyd verdrängt:



Allylvanillinallyläther — Diallylguajacol

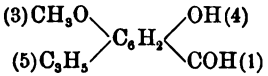
Das Endprodukt der Allylierung ist also dasselbe wie beim o-Vanillin.

a) *Monoallylierung.*

Vanillinallyläther, durch sechstündiges Kochen von Vanillin mit Alkohol, Pottasche und Allylbromid in theoretischer Menge gewinnbar, ist ein farbloses Liquidum, das, wie an einer Probe festgestellt wurde, beim Destillieren im Vakuum schon merkliche Umlagerung in C-Allylvanillin erleidet. Es wurde daher in undestilliertem Zustande verwandt.

Digitized by Google

5-Allylvanillin (4-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd),



Die Reaktion beim Erhitzen des Allyläthers ist lebhafter als in allen früheren Fällen: mit einem Ruck steigt das Thermometer von 210° auf nahezu 300°, die Flüssigkeit kommt in starkes Kochen. Es empfiehlt sich daher, die Operation in kleineren Mengen (nicht über 50 g) vorzunehmen. Trotz der Lebhaftigkeit der Umlagerung verläuft dieselbe sehr glatt; wird nach Ablauf des Siedens noch eine Viertelstunde im Ölbad auf 220° erhitzt und dann im Vakuum destilliert, so erhält man in einer Menge von 80 Proz. der Theorie ein fast farbloses Destillat, das sofort und vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das Produkt wird gepulvert und aus heißem Benzin unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisiert. Es riecht dann noch etwas nach Vanillin, dessen Vorhandensein sich auch in den folgenden Analysen kundgibt[1]):

0,2005 g gaben 0,5007 CO_2 und 0,1089 H_2O.
0,1559 g „ 0,3895 CO_2 „ 0,0860 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.	
C	68,71	68,11	68,14
H	6,30	6,08	6,17

Durch nochmaliges Umlösen aus heißer verdünnter Essigsäure verliert es diesen Geruch und ist dann, wie die folgenden Analysen zeigen, rein.

0,3574 g gaben 0,9065 CO_2 und 0,2084 H_2O.
0,2770 g „ 0,7029 CO_2 „ 0,1592 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.	
C	68,71	69,17	69,20
H	6,30	6,52	6,43

5-Allylvanillin krystallisiert (besonders schön aus heißer verdünnter Essigsäure) in langen, flachen, glänzenden, farblosen Prismen. Schmelzp. 85–86°, beob-

[1]) Vanillin selbst verlangt 63,13 Proz. C und 5,30 Proz. H.

Digitized by Google

achtete Siedepunkte 178° (12 mm) und 173° (9 mm). Im Gegensatz zur Muttersubstanz hat es keinen oder nur äußerst schwachen Geruch. Von Eisenchlorid wird es rein dunkelblau gefärbt. Die Lösung in Alkalien ist fast farblos, mit ganz schwachem Stich ins Hellgelbe. Auch von Alkalicarbonaten wird es beträchtlich gelöst und dementsprechend aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure nur langsam (vollständig erst nach stundenlangem Einleiten) niedergeschlagen.

b) *Diallylierung.*

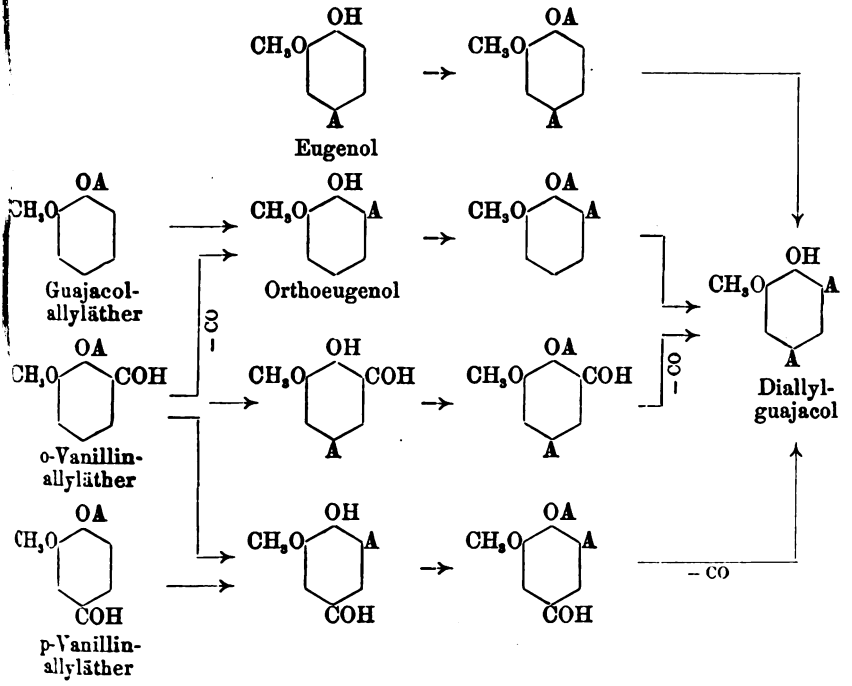
Der *5-Allylvanillinallyläther (4-Allyloxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd)* ist ölig und natürlich nicht mehr destillierbar, da, wie man erwarten mußte, die Kohlenoxydabspaltung schon frühzeitig (von 180° ab) einsetzt. Aus 10 g, die im Ölbad allmählich bis 295° erhitzt wurden, entwickelten sich 840 ccm CO (15°, 765 mm), was 82 Proz. der berechneten Menge entspricht. Aus dem Erhitzungsprodukt wurden 5 g Öl vom ungefähren Siedepunkt 150° (9 mm) und daraus 6,4 g eines in feinen Nadeln krystallisierenden 4-Nitrobenzoats vom Schmelzpunkt 136° erhalten. Der Allyläther hatte sich also beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlenoxyd in *o,p-Diallylguajacol* verwandelt.

Zum Schluß sei noch eine Tabelle gegeben, die die Allylierungen des Guajacols, Eugenols, o-Vanillins und p-Vanillins zusammenfaßt und aus der die Übergänge zwischen den einzelnen Reihen deutlicher als aus den vorausgegangenen Einzeldarstellungen ersichtlich sind. Die Horizontalreihen stellen die *fortschreitende* Allylierung[1]) der einzelnen Körper dar. Die Vertikalreihen enthalten die Allylderivate von *gleicher Art*: die erste Reihe die Mono-O-allylderivate, die zweite die daraus entstehenden Mono-C-allylderivate, die dritte die Mono-O-allyl-mono-C-allylderivate, die vierte das einzige Di-C-allylderivat.

[1]) Allyl in der Tabelle mit **A** bezeichnet.

Digitized by Google

Man sieht aus der Tabelle, wie der o-Vanillinallyläther durch seine dreifache Zersetzung in noch zwei andere Reihen hinübergreift; man sieht ferner, wie alle vier Reihen dem *einen* Endprodukt, dem o,p-Diallylguajacol, zustreben, so wie die Allylierungen der Salicylsäure, der 4-Oxybenzoesäure und der zugehörigen Aldehyde sämtlich in dem *einen* o,o,p-Triallylphenol enden.



Die Arbeit wird fortgesetzt. Es soll festgestellt werden, ob andere ungesättigte Radikale sich dem Allyl ähnlich verhalten; ferner, ob außer den O-Allylverbindungen auch die S- und N-Allylverbindungen zu solchen Umlagerungen befähigt sind.

(Gechlossen den 5. Oktober 1913.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Zimtaldehyd und Phenylvinylketon;

von *Fritz Straus* und *Abraham Berkow.*

[2. Mitteilung über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen.][1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingelaufen am 26. August 1913.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns eine Folge recht glatt verlaufender Reaktionen beschrieben[2]), durch welche Ketone vom Typ des Benzalacetophenons und Cinnamylidenacetophenons wechselseitig ineinander übergeführt werden können[3]):

$$R.CO.CH:CH.R^1 \rightarrow R.CCl:CH.CHCl.R^1 \rightarrow R.CCl:CH.CH(OCH_3)R_1 \rightarrow R.CH:CH.C(OCH_3)_2.R^1 \rightarrow R.CH:CH.CO.R^1 \rightarrow R.CHCl.CH:CCl.R^1 \rightarrow R.CH(OCH_3).CH:CCl.R^1 \rightarrow R.C(OCH_3)_2.CH:CH.R^1 \rightarrow R.CO.CH:CH.R^1.$$

Sind die beiden die aliphatische Kette begrenzenden Kerne R und R^1 gleich, so entsteht durch Umlagerung ein mit dem Ausgangsketon identisches Produkt, trotzdem die gleichen Zwischenstufen durchlaufen werden.

Zimtaldehyd und Phenylvinylketon erscheinen in formaler Hinsicht als einfachste Glieder dieser Klasse von Ketonen, wenn man sie sich aus Benzalacetophenon

---

[1]) Vgl. diese Annalen **393**, 248 (1912).

[2]) Diese Annalen **393**, 256 (1912).

[3]) Die noch ausstehenden experimentellen Belege für diesen allgemeineren Fall sind inzwischen in der Dissertation von Hugo Blankenhorn (Straßburg 1913) mitgeteilt worden. Dort ist die wechselseitige Umlagerung der folgenden Ketone:

$Cl.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.OCH_3 \rightleftarrows CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4Cl$

und

$Cl.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.OCH_3 \rightleftarrows CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4Cl$

beschrieben.

Digitized by Google

durch Ersatz je eines der beiden Phenylkerne abgeleitet denkt:

$$C_6H_5.CH:CH.COH \longleftarrow C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 \longrightarrow HCH:CH.CO.C_6H_5$$

sollten also ganz analog ineinander umzuwandeln sein.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zimtaldehyd bildet sich, wie vor einiger Zeit festgestellt wurde, ein normales Chlorid (II) durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs gegen zwei Chloratome.[1]) Nimmt man durch Behandeln mit Methylatlösung das gesamte Chlor heraus, so entsteht als Endprodukt der Einwirkung nicht Zimtaldehyddimethylacetal, sondern das Dimethylacetal des Phenylvinylketons (IV).

$$\text{I. } C_6H_5.CH:CH.CHO \xrightarrow{PCl_5} \text{II. } C_6H_5.CH:CH.CHCl_2 \underset{HCl}{\overset{CH_3ONa}{\rightleftarrows}}$$

$$\text{III. } C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CHCl \rightarrow \text{IIIa. } [C_6H_5.C(OCH_3):CH.CH_2Cl]$$
$$\rightarrow \text{IV. } C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH_2 \rightarrow \text{V. } C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH_2.CH_3$$
$$\rightarrow \text{VI. } C_6H_5.CO.CH_2.CH_3.$$

Wir haben die Konstitution in gleicher Weise sicher gestellt, wie es in einem ähnlichen Fall früher geschehen ist, und das in *alkalischer* Lösung mit Palladium und Wasserstoff erhaltene Reduktionsprodukt mit dem Dimethylacetal des Phenyläthylketons (V) identifiziert.

Die Verseifung des ungesättigten Acetals zu Phenylvinylketon (VII) selbst

$$\text{V. } C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH_2 \longrightarrow \text{VII. } C_6H_5.CO.CH:CH_2$$
$$\longrightarrow \text{VIII. } C_6H_5.CO.CH_2.CH_2OR$$

bot Schwierigkeiten, da das Molekül des Ketons sehr wenig stabil ist; die Äthylenbindung ist, wie allgemein bei einseitig negativer Substitution, stark ungesättigt, bedingt daher, besonders im Licht und bei höherer Temperatur, sehr große Neigung zur Polymerisation und addiert sehr leicht bei Gegenwart von Säure Moleküle wie Alkohol oder Eisessig (VIII), so daß diese als Lösungs-

[1]) Diese Annalen **393**, 245 (1912).

Digitized by Google

mittel für die Verseifung nicht in Betracht kommen. Bei Einhaltung der im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen ist uns die Verseifung schließlich mit fast quantitativer Ausbeute gelungen, so daß dieses einfachste ungesättigte aromatische Keton damit leicht zugänglich geworden ist.[1]) Wir fanden im übrigen die Angaben von Kohler, der das Keton zuerst in Händen hatte, bestätigt.

Die Bildung des ungesättigten Acetals verlangt zu ihrer Vollendung eine recht energische Einwirkung überschüssigen Methylats; wir haben 4—5 Tage in 5 prozentiger Lösung damit gekocht. Eine Zwischenstufe läßt sich leicht und quantitativ fassen, wenn man das Chlorid nur mit der für 1 Mol. berechneten Menge durch kurzes Erwärmen umsetzt; ihre Konstitution als Methyläther des 3-Chlor-1-phenylallylalkohols (III) ist durch die Isolierung von Methoxyphenylessigsäure neben Benzoesäure unter den Produkten der Permanganatoxydation erwiesen.

Den freien Alkohol haben wir bis jetzt nur als Anhydrid

$$C_6H_5.CH{:}CH.CHCl_2 \longrightarrow [C_6H_5.CH(OH).CH{:}CHCl] \longrightarrow O[CH(C_6H_5).CH{:}CHCl]_2$$

isoliert, in das er bei der Destillation im Vakuum bereits übergeht. Er entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von Cinnamalchlorid mit wäßriger Natronlauge schüttelt, bis weiteres Chlor nicht mehr abgespalten wird; es ist dann gerade ein Atom ausgetreten.

Sieht man davon ab, daß durch die abweichende Konstitution des Chlorids auch die Entstehung des Methyläthers anders zu bewerten ist — darauf wird späterhin noch zurückzukommen sein — so entsprechen die einzelnen Reaktionsstufen der ersten Hälfte des angeführten Schemas. Den Übergang des Methyläthers in das ungesättigte Acetal dürfte in gleicher Weise, wie

[1]) Über andere Darstellungsmethoden vgl. H. Schäfer und B. Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2181 (1906); P. Kohler, Am. chem. Journ. **42**, 375 (1909); H. Beaufour, Bull. [4] **13**, 356 (1913).

Digitized by Google

dies früher[1]) angenommen wurde, eine hypothetische weitere Zwischenstufe (IIIa) vermitteln, die durch einfache Wanderung der Äthylenbindung entsteht.

Als wir versuchten, auch die folgenden Etappen des Reaktionsschemas zu verwirklichen und Phenylvinylketon in Zimtaldehyd zurückzuverwandeln, stießen wir dagegen auf einige bemerkenswerte und teilweise unerwartete Beobachtungen. Die folgenden Formeln geben zunächst die Reaktionsprodukte in ihrem genetischen Zusammenhang:

VII. $C_6H_5.CO.CH:CH_2$ → IX. $C_6H_5.CCl:CH.CH_2Cl$ $\overset{NaOCH_3}{\underset{HCl}{\rightleftarrows}}$

X. $C_6H_5.CCl:CH.CH_2OCH_3$ → [Xa. $C_6H_5.CHCl.CH:CH(OCH_3)$]
→ XI. $C_6H_5.C(OCH_3):CH.CH_2(OCH_3)$ →
XII. $C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2(OCH_3)$.

Phosphorpentachlorid ersetzt also im Phenylvinylketon nicht einfach den Carbonylsauerstoff; das bei Einhaltung bestimmter Bedingungen sehr glatt entstehende Chlorid ist, wie aus dem Auftreten von Benzoylchlorid und Monochloressigsäure bei der Spaltung mit Ozon hervorgeht, ein 1,3-Dichlorpropenylbenzol, und damit das einfachste der früher fälschlich als echte Ketochloride angesprochenen Abkömmlinge ungesättigter aromatischer Ketone. Die Bildung eines derartigen Chlorids setzt, wie früher[2]) eingehend begründet worden ist, primäre Addition des Phosphorpentachlorids in 1,4-Stellung voraus.

$$C_6H_5.CO.CH:CH_2 \rightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH:CH_2 \\ \overset{\cdot\cdot}{O}\cdots PCl_5 \end{matrix}\right] \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.CH_2Cl \\ \dot{O}.PCl_4 \end{matrix}$$
$$\rightarrow C_6H_5.CCl:CH.CH_2Cl + POCl_3.$$

Phenylvinylketon schließt sich hierin also den bisher untersuchten ungesättigten Ketonen[3]) an und nicht dem isomeren Zimtaldehyd, genau wie in seinem Verhalten gegen magnesium-organische Verbindungen, mit denen es

[1]) a. a. O. S. 258.
[2]) Diese Annalen **393**, 236 (1912).
[3]) Vgl. Kohler, Am. chem. Journ. **42**, 388 (1909).

Digitized by Google

zu gesättigten Ketonen und nicht zu ungesättigten Alkoholen zusammentritt.

$$C_6H_5.CH:CH.CH(OMgBr).CH_3 \rightarrow C_6H_5.CH:CH.CHOH.CH_3$$

$$C_6H_5.CH:CH.CHO$$

$$C_6H_5.CH:CH.CH(OPCl_4).Cl \rightarrow C_6H_5.CH:CH.CHCl.Cl$$

$$C_6H_5.C(OMgBr):CH.CH_2.CH_3 \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$$

$$C_6H_5.CO.CH:CH_2$$

$$C_6H_5.C(OPCl_4):CH.CH_2Cl \rightarrow C_6H_5.CCl:CH.CH_2.Cl$$

Die Einwirkung der berechneten Menge Methylatlösung führt wieder leicht und quantitativ zu einem Methyläther (X); die Stellung der Methoxylgruppe bewiesen wir durch Identifizierung seines gesättigten, chlorfreien Reduktionsprodukts mit dem Methyläther des Hydrozimtalkohols, den wir aus dem bekannten γ-Chlorpropylbenzol durch Umsetzung mit Methylat erhielten.

$$C_6H_5.CCl:CH.CH_2OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OCH_3.$$

Die Substitution des Chloratoms erfolgt dabei zum Teil bereits bei der Behandlung mit Palladium und Wasserstoff, wenn auch wesentlich langsamer wie die Absättigung der Äthylenbindung, so daß beide Reaktionsstufen sich deutlich abheben. Die Lage der Äthylenbindung folgt aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat, bei der nur Benzoesäure gefaßt werden konnte.

Am meisten überrascht hat uns das Resultat der weiteren Einwirkung überschüssigen Methylats, die auch in diesem Fall wieder recht langsam verläuft und 4 bis 5 Tage dauert. Wir erwarteten in leicht verständlicher Analogie, daß über ein Zwischenprodukt (Xa) hinweg das bekannte Dimethylacetal des Zimtaldehyds zurückgebildet werden würde,

[1]) Vgl. J. Sand, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3185 (1902), ferner Kohler, Am. chem. Journ. **31**, 660 (1898).

Digitized by Google

X. $C_6H_5.CCl:CH.CH_2(OCH_3)$ → Xa. $C_6H_5.CHCl.CH:CH(OCH_3)$ → $C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)_2$

von dem der Dimethoxykörper aber durchaus verschieden war. Auch eine sekundäre Umlagerung des Acetals unter der langen Einwirkung der Methylatlösung ist auszuschließen; reines Acetal wird zwar unter diesen Bedingungen ziemlich rasch verändert, die recht unerquicklichen Produkte sind aber ganz anderer Natur. Die Festlegung der bereits oben mitgeteilten Formel (XI) eines 1,3-Dimethoxypropenylbenzols gelang wieder auf dem Umweg über das gesättigte Reduktionsprodukt (XII).

Seine Synthese auf einem wirklich eindeutigen Weg hat uns merkwürdig viel Mühe gekostet, da naheliegende Wege, um zu Derivaten des 1,3-Phenylpropylenglykols zu gelangen, versagten.[1]) Wir sind schließlich vom γ-Chlor-α-phenylpropylalkohol[2]) ausgegangen, der aus β-Chlorpropionaldehyd und Magnesiumbrombenzol zu erhalten ist, und über die folgenden Zwischenstufen zu einem identischen 1,3-Dimethoxypropylbenzol gelangt:

$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2Cl$ → $C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_2Cl$ →
$C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2Cl$ → $C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2(OCH_3)$.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Brom zeichnet gewissermaßen die beiden auszutauschenden Halogenatome und gibt in der qualitativen Prüfung des austretenden Halogenatoms die Konstitution des entstehenden Monomethyläthers, in seiner quantitativen Prüfung zugleich eine Kontrolle für den einheitlichen Verlauf der Reaktion. Wie zu erwarten war, läßt sich ohne Schwierigkeit das durch seine α-Stellung reaktionsfähige Brom-

[1]) So z. B. die Anlagerung von β-Jodäthylmethyläther, $J.CH_2.CH_2OCH_3$ an Benzaldehyd mit Hilfe von Magnesium, ferner die Reduktion des β-Methoxyphenyläthylketons $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.(OCH_3)$, das, wie oben mitgeteilt wurde, aus Phenylvinylketon leicht zu erhalten ist. Ausführliches darüber in der Dissertation von A. Berkow.

[2]) Vgl. E. Fourneau, Journ. Pharm. et Chim. [6] 25, 599 (1907).

Digitized by Google

atom unter Bedingungen umsetzen, bei denen das in γ-Stellung befindliche nicht ausgetauscht wird.

Nachdem so die Stellung der Methoxylgruppen festgelegt war, genügte der Nachweis, daß bei der Permanganatoxydation die so leicht zu isolierende 1-Methoxyphenylessigsäure nicht auftritt, um auch die Lage der Äthylenbindung der gegebenen Formel gemäß zu bestimmen.[1])

Die beiden im vorangehenden besprochenen Monomethyläther (III und X) stellen die einfachsten Typen der früher als „Chlormethyläther" bezeichneten Abkömmlinge ungesättigter Ketone dar. Salzsäure verwandelt in hydroxylfreien Lösungsmitteln beide in die zugehörigen Chloride zurück; die eigentümliche Verseifung zum Ausgangsketon (bzw. Aldehyd)

$$C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CHCl \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH.CHO$$
$$C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH{:}CH_2$$

---

[1]) Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit fanden wir, daß H. Beaufour (Bull. [4] **13**, 355 [1913]) die gleiche Konstitution einem Körper zuschreibt, den er aus dem Methyläther des Zimtalkohols auf folgendem Wege erhielt:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH_2OCH_3 \rightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CHJ{-}CH_2OCH_3$$
$$\xrightarrow[\text{alkoh. Kali}]{} C_6H_5.C(OCH_3){:}CH.CH_2OCH_3.$$

Die Eigenschaften seines Produkts weichen erheblich von denen unseres Dimethoxyderivats ab (Siedep.$_{15}$ 131—132° gegen Siedepunkt$_{11}$ 101—102°); vor allem ist nach Beaufour sein Produkt zu Phenylvinylketon verseifbar, während das unsre beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert wird. Da an der Schlüssigkeit des von uns geführten Konstitutionsbeweises ein Zweifel kaum möglich ist, Beaufour aber seine Auffassung nur auf diese anscheinend auch nicht glatt verlaufene Verseifung stützt, so dürfte er keinesfalls das obige Dimethoxyphenylpropen in Händen gehabt haben, wenn sein Produkt überhaupt einheitlich war, woran die angegebene Analyse zu zweifeln gestattet. Wir möchten bei dieser Gelegenheit nochmals darauf hinweisen, was früher von dem einen von uns [diese Annalen **393**, 235 (1912)] bereits betont wurde, daß es dringend geboten ist, Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiet nicht auf Substitutionsvorgänge zu stützen und nur aus solchen Reaktionen Schlüsse zu ziehen, bei denen zunächst die Äthylenbindungen abgesättigt werden.

Digitized by Google

durch geringe Säurekonzentrationen in Alkohol- oder Eisessiglösung fanden wir dagegen nur bei dem Derivat des Zimtaldehyds wieder, während die Rückbildung von Phenylvinylketon aus dem Isomeren uns auf keine Weise gelingen wollte. Die schwer verständliche Reaktion, die an anderer Stelle eingehend besprochen worden ist[1]), hängt also mit der 1-Stellung des Methoxyls zusammen, oder aber, ihr Ausbleiben in dem einen Fall stützt den seinerzeit gegebenen Erklärungsversuch, wenn man ihn mit dem kombiniert, was späterhin über den Einfluß der Substituenten auf diese Umsetzungen ausgeführt ist. Bei den Abkömmlingen des Zimtaldehyds, dem Carbinol sowohl wie seinem Methyläther, tritt Verseifung sogar ganz besonders leicht ein[2]); so ist es wohl zu erklären, wenn diese Zwischenstufen bisher übersehen worden sind. Tatsächlich stellt somit die bisher als einfache Hydrolyse aufgefaßte Verseifung des Cinnamalchlorids zu Zimtaldehyd einen recht komplizierten Vorgang dar, der über mindestens eine isolierbare Zwischenstufe verläuft.

Die Bildung der Dimethoxyverbindungen (IV u. XI) erfolgt in diesen einfachen Fällen merklich schwerer wie bei den Abkömmlingen der komplizierter gebauten Ketone. Das erscheint auffallend, da doch für die Schiebung der Äthylenbindung hier nur eine einseitige Anziehung durch den einen Phenylkern in Frage kommt, ohne daß sie sich aus der Konjugierung mit einem zweiten System zu lösen hätte. Auch sonst sprechen unsere Erfahrungen für größte Vorsicht in der Beurteilung der Faktoren, welche die Beweglichkeit der Äthylenbindung bestimmen; so ist es z. B. nicht gelungen, aus den Chlormethyläthern zu den chlorfreien Acetalen zu gelangen, wenn die beiden Phenylkerne in para-Stellung durch Methoxyl substituiert sind.[3])

[1]) Diese Annalen **393**, 255 (1912).

[2]) Vgl. die speziellen Versuche im experimentellen Teil.

[3]) Nach Versuchen von Hrn. Blankenhorn, vgl. die Dissertation.

Digitized by Google

Erwähnenswert ist schließlich noch, daß die neu dargestellten Methoxylsubstitutionsprodukte des Allyl- und Propenylbenzols durchweg einen recht intensiven, charakteristischen Geruch besitzen, der entfernt an Eugenol erinnert. Zum Vergleich dargestellte Äthylderivate waren fast geruchlos. Dagegen spielt die Äthylenbindung hierfür keine ausschlaggebende Rolle, denn auch die gesättigten 1- und 3-Methoxy*propyl*benzole zeigen nicht weniger intensiven, aber untereinander ganz charakteristisch unterschiedenen Geruch; der der 1-Verbindung ähnelt dem der ungesättigten Verbindungen, der Methyläther des Hydrozimtalkohols hat einen ausgesprochenen Blütengeruch.[1])

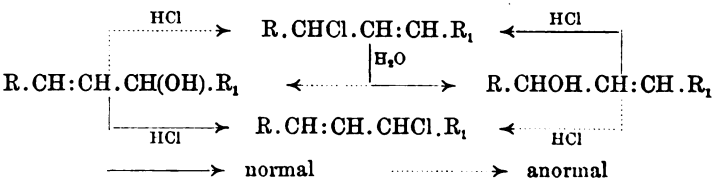
Stellt man die beiden Reaktionsfolgen, wie sie sich vom Zimtaldehyd und Phenylvinylketon ableiten, zum Vergleich nebeneinander,

I	II
a) $C_6H_5.CH{:}CH.CHO$	a) $C_6H_5.CO.CH{:}CH_2$
b) $C_6H_5.CH{:}CH.CHCl_2$	b) $C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2Cl$
c) $C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CHCl$	c) $C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2OCH_3$
d) $C_6H_5.C(OCH_3){:}CH{:}CH_2Cl$	d) $C_6H_5.CHCl.CH{:}CH(OCH_3)$
e) $C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH_2$	e) $C_6H_5.C(OCH_3){:}CH.CH_2(OCH_3)$

so ist für unseren Einblick in die Bedingungen anormaler Substitution α,β-ungesättigter Alkohole und Halogenverbindungen der Ausblick nicht sehr erfreulich. Es war darunter seinerzeit die Erscheinung verstanden worden, daß hierbei der neu eintretende Substituent unter Wanderung der Äthylenbindung an das β-Kohlenstoffatom tritt.

[1]) Auf Grund einer Prüfung, die wir der liebenswürdigen Vermittlung der Fabriques des produits chimiques de Thann et Mulhouse verdanken, ist jedoch keine der dargestellten Verbindung als Riechstoff verwendbar.

Digitized by Google



Schon die früher mitgeteilten Untersuchungen hatten ergeben, daß sie durchaus nicht die Regel ist. Es schien zunächst, als ob normaler Austausch eintrete, wenn Chlor bezw. Methoxyl sich in α-Stellung zu einer Phenylgruppe befanden[1]), und anormale Reaktion nur in einigen wenigen Fällen, wo Abkömmlinge des Cinnamenylchlorids vorlagen, die in Derivate des α-Phenylallylalkohols dabei übergingen, wo also der neu eintretende Substituent sich in die α-Stellung zu einer Phenylgruppe begab.[2])

Auch mit dieser kümmerlichen Regel wird der Reaktion bereits Zwang angetan. Ihr erster Teil wird durchbrochen durch die Reaktionen des Benzalacetophenons, wo der Übergang des Chlormethoxylkörpers in das ungesättigte Acetal über eine, allerdings hypothetische Zwischenstufe führt, die darnach normal reagieren und ein 1,3-Dimethoxyderivat bilden sollte:

$$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CCl.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C(OCH_3):CH.CHCl.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C(OCH_3):CH.CH(OCH_3).C_6H_5.$$

Die Rückbildung von Cinnamenylchlorid aus α-Phenylallylalkohol und von Cinnamalchlorid aus seinem β-chlorsubstituierten Methyläther bilden die entsprechenden Ausnahmen für den Ersatz von OH bzw. OCH_3 gegen Chlor, da trotz α-ständiger Phenylgruppe das Chlor diese Gruppen nicht örtlich ersetzt.

Für die andere Hälfte der vermuteten Regelmäßigkeit bieten die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen mehrere neue Beispiele; die Übergänge I b → c und I d → e, wo substituierte Cinnamenylchloride ihr

[1]) Vgl. die Beziehung der sogenannten Ketochloride, Chlorcarbinole und ihrer Methyläther, a. a. O. S. 252.

[2]) a. a. O. S. 258 und 263.

Digitized by Google

Halogen unter Umlagerung austauschen, fügen sich in die Regel, nur das 1,3-Dichlorpropen bildet mit seinem normal abzuleitenden Methyläther hier die störende Ausnahme (II b → c).

Aus diesem recht wirren Gesamtbild scheint uns zunächst nur so viel hervorzugehen, daß weniger die Art der Bindung der zu substituierenden Gruppe, als vielmehr die Natur der Substituenten des β-Kohlenstoffatoms den Reaktionsverlauf beeinflusst. Trägt dieses bereits gleichzeitig Chlor und Phenyl bzw. Cinnamenyl, so tritt anormale Substitution nie ein, während umgekehrt Methoxyl neben Phenyl sie zu begünstigen scheint. Mit Rücksicht darauf ist der Kreis der bisher untersuchten Verbindungen schon aus dem Grunde zu eng gezogen, weil sie alle zum mindesten eine endständige Phenylgruppe enthalten und an geeignetem Material zunächst festzustellen sein wird, inwieweit diese das Auftreten anormaler Substitution überhaupt bedingt. Zur Lösung von Konstitutionsfragen bei ungesättigten Verbindungen ist diese Kenntnis von erheblichem praktischen Interesse, sobald zu ihrer Lösung Substitutionsreaktionen mit herangezogen werden müssen.

Weiterhin deuten aber Mitteilungen von J. Dupont und L. Labaune[1]) über Austauschreaktionen des Cinnamenylchlorids an, daß auch die spezifische Natur des betreffenden Substitutionsvorgangs die Richtung der Reaktion beeinflußt. Nach ihren Angaben entsteht z. B. mit alkoholischem Silbernitrat ein Gemenge von Zimtalkohol und α-Phenylallylalkohol mit den zugehörigen Äthyläthern, während Kaliumacetat in Toluol sich normal zu dem Acetat des Zimtalkohols umsetzen soll. Zimtalkohol wieder gibt mit Salzsäure normal Cinnamenylchlorid. Sollten sich zu diesen Beobachtungen, die in verschiedener Richtung nachzuprüfen und zu ergänzen

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils, 2. Serie Nr. 10 und 3. Serie Nr. 1, Grasse 1910.

Digitized by Google

sind[1]), bei einer beabsichtigten systematischen Untersuchung auch in anderen Fällen Analogieerscheinungen finden, so lassen sich von der anormalen Substitution auch für das Substitutionsproblem im allgemeinen Ergebnisse erhoffen.

Experimentelles.

Cinnamalchlorid,

$C_6H_5.CH:CH.CHO \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CHCl_2$.

Zur Darstellung des Chlorids bietet die Anwendung von Oxalylchlorid[2]) keine Vorteile; nach der folgenden Vorschrift erhält man auch mit Phosphorpentachlorid entgegen den Angaben von Charon und Dugoujon[3]) unschwer ein reines Produkt in sehr guter Ausbeute:

Zu 85 g (1 Mol. = 79 g) gepulvertem Phosphorpentachlorid tropft man bei peinlichem Feuchtigkeitsabschluß und ohne die Reaktionswärme zu mäßigen 50 g frisch destillierten Zimtaldehyd, während man häufig umschüttelt, und erhitzt das Gemisch noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbad. Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid werden im Vakuum abdestilliert. Vorteilhaft gießt man zur weiteren Destillation in einen anderen Kolben um; das Chlorid geht als farblose Flüssigkeit bei 121—122° und 14 mm über und erstarrt rasch zu großen, farblosen Tafeln, die aus Petroläther (Siedepunkt 40—60°) umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 58,5—59°. Ausbeute: 82—85 Proz. der Theorie. Im dunkeln Exsiccator über Kali haben sich sowohl das ganz reine Chlorid, wie auch nur einmal destillierte Präparate mehrere Monate unverändert gehalten: bei weniger sorgfältiger Aufbewahrung machen sich oft bald an einzelnen Stellen lokale Zersetzungserscheinungen bemerkbar, die rasch das ganze Präparat verflüssigen.

---

[1]) Wir denken z. B. an einen Wechsel des verwendeten Metalls.

[2]) Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3975 (1909).

[3]) Compt. rend. **136**, 94 (1903).

Digitized by Google

Merkwürdigerweise ist das Chlorid weder von Charon und Dugoujon, noch von Staudinger analysiert worden, so daß es sich in dem Richterschen Lexikon (2. Aufl. und Literaturregister 1910—11) nicht verzeichnet findet.

0,1317 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,0511 H_2O.
0,3095 g „ 0,4719 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8Cl_2$	Gef.
C	57,76	57,88
H	4,31	4,34
Cl	37,93	37,70

Das Chlorid gibt mit konz. Schwefelsäure eine Farbreaktion, die aber nicht sehr charakteristisch ist und in ihrer Nuance außerdem von den Versuchsbedingungen abhängt. Unverdünntes Chlorid färbt unter Salzsäureentwicklung die Säure im ersten Moment gelb, dann nicht sehr intensiv violett; eine nicht zu konzentrierte Benzollösung des Chlorids wird beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure ebenfalls violett, während sich die Säureschicht gelbrot anfärbt; die Färbung einer Petroläther-lösung ist rot. Flüssiges Schwefeldioxyd löst farblos.

1-Phenyl-1-methoxy-3-chlorpropen-2 (Methyläther des γ-Chlor-α-phenylallylalkohols),

$$C_6H_5.CH{:}CH.CHCl_2 \underset{HCl}{\overset{NaOCH_3}{\rightleftharpoons}} C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CHCl.$$

Cinnamalchlorid wird in seinem doppelten Volumen alkoholfreien Äthers gelöst und mit einem ganz geringen Überschuß über die für 1 Mol. berechnete Menge 0,5 prozentiger Methylatlösung 5 Minuten gekocht[1]); die Reaktion muß noch deutlich alkalisch sein. Man konzentriert

[1]) In der Kälte tritt, wenigstens bei Verarbeitung von Mengen bis 10 g, nur langsame Umsetzung ein, was mit Rücksicht auf das später mitgeteilte Verhalten des Chlorids gegen reinen Methylalkohol bemerkenswert ist. Bei einem Versuch mit 8 g, der 5 Minuten bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war kein Kochsalz abgeschieden, und die Hälfte des Chlorids wurde rein wiedergewonnen.

Digitized by Google

auf die Hälfte bis ein Drittel des Volumens auf dem Wasserbad, isoliert mit Äther und trocknet über Kaliumcarbonat. Das meist gelbbraune Rohprodukt destilliert im Vakuum vollkommen farblos. Siedep. 111° bei 18 mm. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

0,0930 g gaben 0,2245 CO_2 und 0,0522 H_2O.
0,5830 g „ 0,4487 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{11}OCl$	Gef.
C	65,75	65,84
H	6,07	6,28
Cl	19,43	19,03

$d_4^{15} = 1{,}0959$.

Der Methyläther ist eine farblose Flüssigkeit von pikantem Geruch. Er ist auch in reinem Zustand nicht sehr haltbar, was mit seiner großen Empfindlichkeit gegen Säuren zusammenhängen dürfte, die im folgenden noch eingehender behandelt wird; gut hält sich seine methylalkoholische Lösung, der man eine Spur Methylat zugesetzt hat.

In *konz. Schwefelsäure* löst er sich unter Salzsäureentwicklung mit gelbroter Farbe, die vielleicht bereits auf einer teilweisen Verseifung zu Zimtaldehyd beruht (vgl. unten); die violette Schwefelsäurereaktion des Cinnamalchlorids trat unter diesen Bedingungen nie auf. Dagegen beobachtet man, und zwar in der ablaufenden Flüssigkeit, eine prächtig blaustichig rote, aber ebenfalls mit der Farbreaktion des Cinnamalchlorids nicht identische Färbung, wenn eine geeignet konz. Benzollösung des Methyläthers mit konz. Schwefelsäure geschüttelt wird; sicherer noch gelingt die Reaktion mit Petroläther als Lösungsmittel. In der Durchsicht ist die Farbe gelbrot. Die Addition von *Brom*, die wir in Schwefelkohlenstofflösung versuchten, verlief nicht glatt.

Rückverwandlung in Cinnamalchlorid.

Die Lösung von 8 g Methyläther in 60 ccm Petroläther wurde nach reichlicher Zugabe von Chlorcalcium

Digitized by Google

mit sorgfältig getrockneter Salzsäure gesättigt. Nach wenigen Augenblicken trübte sich die Lösung und nahm einen rötlichen Ton an, zugleich färbte sich das Chlorcalcium deutlich rot an. Nach 6 Stunden wurde die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdampft. Der Rückstand erstarrte spontan. Siedepunkt 130° bei 22 mm. Ausbeute 6 g. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther 54—55°. Mischprobe.

Verseifung zu Zimtaldehyd,

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CHCl \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CHO.$

Der Übergang erfolgt sehr leicht in hydroxylhaltigen Medien unter dem Einfluß geringer Mengen Mineralsäure; die beginnende Verseifung macht sich durch eine Gelbfärbung der Lösung bemerkbar. Bei den folgenden Versuchen wurde der gebildete Aldehyd in üblicher Weise mit Äther isoliert und durch Vakuumdestillation gereinigt:

1. 5 g wurden in 50 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 5 Tropfen konz. Salzsäure $^1/_4$ Stunde gekocht und nach einer Stunde aufgearbeitet. Ausbeute 3,5 g Zimtaldehyd (Siedep. 117—119°, 14 mm).

2. 4 g wurden mit 100 ccm 2prozentiger wäßriger Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht. Ausbeute 2,2 g Aldehyd (Siedep. 127°, 18 mm).

3. Nach einstündigem Stehen einer Lösung von 5 g in 50 ccm Methylalkohol mit 1 ccm verdünnter Salzsäure war das isolierte Produkt noch stark chlorhaltig, enthielt aber, wie mit Semioxamazid nachgewiesen wurde, bereits reichlich Aldehyd.

Der bei diesen Versuchen erhaltene Aldehyd wurde durch das Phenylhydrazon[1]) identifiziert (dargestellt durch Zusammengeben der Komponenten in 50prozentigem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges 17, 575 (1884).

Digitized by Google

Alkohol bei 70°). Schmelzpunkt des Rohprodukts 163,5 bis 165°. Mischprobe 164—166°. Ferner verwandelten wir einen Teil nach einer von Hanuš[1]) für die quantitative Bestimmung des Aldehyds gegebenen Vorschrift in das Kondensationsprodukt mit Semioxamazid: 1,1 g aus 0,7 g Aldehyd, entsprechend 0,67 g; Schmelzp. 274° unter Zersetzung. Mit diesem Reagens kann der Methyläther sehr leicht auf einen Gehalt an Zimtaldehyd geprüft werden, wenn man pro 100 ccm Wasser 0,7 ccm 2n-Natronlauge zusetzt; bei dieser Vorsichtsmaßregel bildet sich aus dem Methyläther auch bei 24stündigem Schütteln kein Niederschlag, während ohne Alkalizusatz nach 3—4 Stunden eine wenn auch geringe Verseifung eingetreten ist. Auf Zusatz von 0,7 ccm 2n-Salzsäure erfolgt sofort reichliche Abscheidung des Kondensationsprodukts.

Auf die leichte Verseifbarkeit des Methyläthers ist es auch zurückzuführen, wenn bei der Umsetzung von Cinnamalchlorid mit Methylalkohol ohne Methylatzusatz leicht etwas mehr wie ein Molekül abgespaltene Salzsäure gefunden wird; der Versuch sei hier angeführt, weil er vor allem auch das raschere Reagieren des Chlorids mit Methylalkohol in saurer Lösung zeigt (vgl. oben). Die Substanz wurde mit wenig Äther verflüssigt, mit 120 ccm Methylalkohol versetzt und nach 5 Minuten aufgearbeitet. Die Einzelheiten entsprachen dem früher in ähnlichen Fällen angewandten Verfahren.[2])

0,4628 g gaben 0,3695 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	18,98	19,74

Oxydation zu Methyläthermandelsäure,

$$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CHCl \longrightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).COOH.$$

Der Abbau zu dieser Säure ist von dem einen von uns zur Konstitutionsbestimmung ähnlich gebauter Ver-

[1]) Zentralbl. **1903** II, 1091; vgl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 590 (1897).

[2]) Vgl. z. B. diese Annalen **370**, 345 (1909).

Digitized by Google

bindungen wiederholt angewandt worden; dort[1]) finden sich auch die genauen Angaben über die Durchführung des Versuchs, die im vorliegenden Fall unverändert befolgt worden sind. Oxydiert wurden 6 g Methyläther in 950 ccm Aceton mit 14 g Permanganat (= 4 At. O). Die neutralen Reaktionsprodukte (3,7 g) bestanden im wesentlichen aus unangegriffenem Methyläther, der durch Geruch, Schwefelsäurereaktion und Siedepunkt (111—113° bei 18 mm) identifiziert wurde. An Säuren wurden 0,5 g Methyläthermandelsäure (Schmelzp. 67—68,5°, Mischprobe) und 1,1 g Benzoesäure (Schmelzp. 120—121°, Mischprobe) isoliert. Die angegebenen Mengen beziehen sich auf die rohen, die Schmelzpunkte auf die einmal aus Benzol-Petroläther bzw. Wasser umkrystallisierten Säuren.

1-Phenyl-1-äthoxy-3-chlorpropen-2 (Äthyläther des γ-Chlor-α-phenylallylalkohols),

$C_6H_5.CH:CH.CHCl_2 \longrightarrow C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH:CHCl.$

Der Äther wurde analog dem Methyläther, nur unter Verwendung von Äthylalkohol, dargestellt, und nicht weiter untersucht, da uns nur sein Geruch im Vergleich mit dem des Methylderivats interessiert hat. Siedep. 120,5° bei 12 mm; farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,3071 g gaben 0,7561 CO_2 und 0,1837 H_2O.
0,2735 g „ 0,1993 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{13}OCl$	Gef.
C	67,18	67,15
H	6,67	6,69
Cl	18,04	18,02

Anhydrid des γ-Chlor-α-phenylallylalkohols,

$HCCl:CH.HC(C_6H_5).O.C(C_6H_5)H.CH:CHCl.$

Die im folgenden beschriebenen Versuche über die Einführung von Hydroxyl für ein Chloratom des Cinnamalchlorids bezweckten die Darstellung des freien

[1]) Vgl. diese Annalen **393**, 286—290 (1912).

Digitized by Google

Alkohols und tragen einen vorläufigen Charakter. Wir erhielten die besten Resultate, als wir 9,3 g Chlorid in 120 ccm alkoholfreiem Äther mit Normalnatronlauge (ber. f. $1^1/_2$ Mol.) auf der Maschine schüttelten. Die Umsetzung erfolgt sehr langsam. Titrationen von Proben der wäßrigen Schicht zeigten, daß nach 16 Stunden 30,6 Proz., nach 50 Stunden 60,4 Proz. und erst nach ca. 120 Stunden die ganze für den Austritt von einem Molekül berechnete Menge Salzsäure ausgetreten war; dann blieben die Werte konstant. Das Reaktionsprodukt spaltete bei der Destillation im Vakuum Wasser ab und ging bei erneuter Destillation konstant bei 127° (p = 18 mm) als farblose Flüssigkeit über.

I. 0,2554 g gaben 0,6398 CO_2 und 0,1216 H_2O.
0,1885 g „ 0,1677 AgCl.
II. 0,3197 g „ 0,7952 CO_2 und 0,1471 H_2O.
0,3277 g „ 0,2918 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{16}OCl_2$	Gef. I	Gef. II
C	67,71	68,32	67,84
H	5,05	5,33	5,15
Cl	22,23	22,00	22,02

Das Anhydrid wurde unverändert wiedergewonnen, als seine Benzollösung unter Zusatz von Chlorcalcium mit trockner Salzsäure gesättigt 24 Stunden gestanden hatte. Siedep. 127—128°, 18 mm. Auf dieses Präparat bezieht sich Analyse II.

Mit Silberoxyd ($1^1/_2$ Mol.) und Kieselgur[1]) erhielten wir aus Cinnamalchlorid in etwa 50 Proz. Ausbeute einen Körper vom gleichen Siedepunkt, der aber nach den Resultaten der Analyse ein Gemisch darstellte (C = 72,03 Proz.; Cl = 14,90 Proz.).

Mit Wasser allein reagiert das Chlorid ziemlich rasch. Wir haben den Verlauf der Reaktion beim Schütteln einer ätherischen Chloridlösung mit Wasser messend verfolgt, wie es von dem einen von uns für

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2689 (1907).

Digitized by Google

ähnliche Fälle früher[1]) beschrieben worden ist. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte zeigen, daß die Reaktion nicht mit dem Austausch des einen Halogenatoms zum Stillstand kommt, sondern daß in der sauren Lösung allmählich eine Weiterverseifung des primär gebildeten Carbinols zu Zimtaldehyd und damit Austritt auch des zweiten Chloratoms stattfindet. Da beide Reaktionen sich überdecken, können die gefundenen Anfangswerte nur mit Vorbehalt als Maß für die Reaktionsfähigkeit des einen Halogenatoms gelten. Angewandt wurden 0,981 g Substanz in 150 ccm Äther und 225 ccm ätthergesättigtes Wasser.

Um weitere Messungen zu ermöglichen, wurden nach der 5. Messung noch 75 ccm Wasser zugesetzt. $t = 18^0$.

Zeit, Stunden	ccm $^n/_{10}$ KOH gef. pro 25 ccm	ccm $^n/_{10}$ KOH auf Gesamtlösung berechnet (korr.)	Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
$^1/_4$	0,8	7,28	7,03
$^1/_2$	1,5	12,96	12,58
1	2,5	20,04	19,45
8	5,05	33,15	32,19
24	9,5	51,62	50,11
31	4,45	58,96	57,21
47	5,6	64,78	62,90
72	6,2	67,21	65,26

ber. für 2 Cl: 37,93 Proz.

Dimethylacetal des Phenylvinylketons,

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CHCl \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH_2$.

Orientierende Versuche mit $2^1/_2$ prozentiger Methylatlösung zeigten, daß das Chloratom des Methyläthers nur schwer in Reaktion tritt. Beim Kochen einer Lösung von 0,4 g in 40 ccm Methylatlösung waren ausgetreten: nach

[1]) Vgl. z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2168 (1909) und diese Annalen **393**, 293 (1912).

Digitized by Google

6 Stunden 4,9 Proz. Cl (gef. AgCl 0,0793 g), nach 24 Stunden 9,88 Proz. Cl (gef. AgCl 0,1597 g) von 19,43 Proz. der Theorie. Ein chlorfreies Produkt war auch nach 4 bis 5 tägigem Kochen nicht zu erhalten.

Zur Darstellung des Acetals verwendet man daher besser 5 prozentige Methylatlösung, in der der Methyläther sich jedoch erst in der Wärme löst: 50 g werden mit 500 ccm (= 2 Mol. Natrium) 4 Tage unter Rückfluß gekocht; die Lösung färbt sich dabei braungelb. Man konzentriert auf die Hälfte und isoliert mit Äther; etwa gelöster Alkohol wird mit Wasser sorgfältig ausgeschüttelt. Man trocknet über Kaliumcarbonat. Siedepunkt 85—86° bei 12 mm. Ausbeute 75—80 Proz. des angewandten Methyläthers. Der Rest bleibt als zähes dunkelbraunes Öl, das auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert. Enthält das Destillat noch Chlor, so muß es erneut mit Methylatlösung gekocht werden.

0,2627 g gaben 0,7126 CO_2 und 0,1846 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$	Gef.
C	74,11	73,98
H	7,92	7,86

d_4^{15} : 0,9887.

Das Acetal ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, gewürzartigem Geruch. Konz. Schwefelsäure färbt sich damit orangefarben (etwa im Ton von Methylorange).

Reduktion zum Dimethylacetal des Phenyläthylketons,

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH_2 \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CH_3.$$

10 g Acetal in 200 ccm Methylalkohol wurden nach Zugabe von 10 ccm 5 prozentiger Natriummethylatlösung mit 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 4 ccm 1 prozentiger Gummilösung versetzt und unter 1 Atmosphäre Überdruck in dem früher[1]) beschriebenen Apparat mit Wasserstoff

[1]) Diese Annalen **393**, 299 (1912).

Digitized by Google

behandelt. Die Absorption war in $1^1/_2$ Stunden beendet. Das mit Äther isolierte Reduktionsprodukt ging bei 17 mm von 92—95° über; das Thermometer stieg zum Schluß nicht über 98°. Ausbeute $8^1/_2$ g. Siedepunkt der analysierten Substanz 92—93° bei 18 mm, 206—208° unter Atmosphärendruck.

0,1570 g gaben 0,4228 CO_2 und 0,1275 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$	Gef.
C	73,29	73,45
H	8,95	9,08

$d^{1,5}_4$: 0,9888.

Farblose Flüssigkeit von angenehm blütenartigem Geruch, die in Kältemischung nicht erstarrt. Sodaalkalische Permanganatlösung wird erst nach ca. 2 Minuten entfärbt. Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird fast momentan unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbt.

Verseifung zu Phenyläthylketon: 7 g wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, in 250 ccm $2^1/_2$ prozentige Schwefelsäure eingegossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 5—10 Minuten war das Öl in Lösung gegangen. Das mit Äther isolierte Reaktionsprodukt, ein bräunlichgelbes Öl, destillierte von 206—216° und erstarrte in Kältemischung. Schmelzpunkt der höher siedenden Anteile 9—10°. Da die Verseifung offenbar noch nicht vollständig war, wurde das gesamte Destillat mit 20 ccm Eisessig kurz erwärmt und wieder isoliert. Siedepunkt 214—216°. Schmelzp. 18—20°. Mischprobe mit Phenyläthylketon (Schmelzp. 18,5—20°) 18,5—20°.

Das in der üblichen Weise dargestellte *Oxim*[1]) war zunächst ölig. Siedepunkt 145° bei 18—19 mm. Es krystallisierte dann bei längerem Stehen in Kältemischung. Schmelzpunkt (nach dem Anreiben mit Petroläther) 51—53°. Ein Vergleichspräparat aus synthetisch erhaltenem Keton zeigte den gleichen Siede- und Schmelzpunkt. Mischprobe 51—53°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1427 (1893).

Digitized by Google

Diäthylacetal des Phenylvinylketons,

$C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH:CHCl \longrightarrow C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH:CH_2$.

Aus dem Äthyläther durch viertägiges Kochen mit 5 prozentiger Natriumäthylatlösung; im übrigen gilt die für die Darstellung des Dimethylacetals gegebene Vorschrift. Farblose Flüssigkeit; der Geruch ist nicht sehr intensiv, wenig charakteristisch und von dem des zugehörigen Dimethylderivats durchaus verschieden.

0,1585 g gaben 0,4392 CO_2 und 0,1268 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{18}O_2$	Gef.
C	75,69	75,57
H	8,80	8,95

Phenylvinylketon,

$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH_2 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH:CH_2$.

Eine glatte Verseifung des Acetals gelingt nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, weil das Keton sich sehr leicht polymerisiert und ferner sehr große Neigung zeigt, Additionsprodukte seiner Äthylenbindung zu bilden. 30 g Dimethylacetal werden unter Lichtabschluß mit 400 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure bei 60—70° turbiniert. Das Einhalten dieser Temperaturgrenzen ist wesentlich, da unterhalb 60° die Verseifung zu langsam erfolgt, bei wenig höherer Temperatur aber schon erhebliche Polymerisation stattfindet. Man läßt unter fortgesetztem Rühren langsam abkühlen, nimmt mit Äther auf, wäscht mit wenig Soda und trocknet über Kaliumcarbonat. Der Äther wird bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesaugt und das Keton im Vakuum destilliert. Die von 119—130° bei 20 mm aufgefangene Fraktion siedet bei der zweiten Destillation bei 117—118° (Kohler[1]): 115° bei 18 mm). Ausbeute: 55—60 Proz. der Theorie. Der Verlust tritt erst bei der Destillation ein[2]), da das Rohprodukt noch in Äther klar

[1]) a. a O.

[2]) Auch die Erfahrungen bei der Bromierung und bei der später zu beschreibenden Einwirkung von Phosphorpentachlorid weisen auf einen fast quantitativen Verlauf der Verseifung hin.

Digitized by Google

löslich ist, während im Kolben erhebliche Mengen eines zähen, nicht destillierbaren, in Äther unlöslichen Harzes zurückbleiben, das mit dem von Kohler erwähnten Polymeren identisch sein dürfte. Wir haben uns überzeugt, daß es genügt, eine Probe des Ketons 2 Minuten im siedenden Wasserbad zu belassen, um sie vollständig in das ätherunlösliche Harz zu verwandeln. Die Destillation im Hochvakuum, wobei das Keton von 52—54° übergeht, brachte keine entsprechenden Vorteile. Das Keton ist auch bei Lichtabschluß sehr schlecht haltbar; schon nach wenigen Stunden enthält es ätherunlösliche Anteile.

0,2293 g gaben 0,6857 CO_2 und 0,1275 H_2O.

	Ber. für C_9H_8O	Gef.
C	81,78	81,56
H	6,10	6,22

Das Keton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Kältemischung nicht erstarrt. Der Geruch ist nicht unangenehm; sehr häufig haftet ihm jedoch ein außerordentlich stechender Geruch an, den auch Tollens[1]) erwähnt. Die bereits von Kohler geäußerte Vermutung, daß er auf Formaldehyd zurückgehe der sich durch Autoxydation leicht bilden könnte, ließ sich experimentell nicht bestätigen; solche Präparate gaben an Wasser keine reduzierenden Substanzen ab und behielten den Geruch.

Bei der Einwirkung von *Phenylhydrazin* in alkoholischer Lösung erhielten wir einen Körper mit allen charakteristischen Eigenschaften des von Tollens[2]) und Kohler auf dem gleichen Wege erhaltenen 1,3-Diphenylpyrazolins. Schmelzp. 152°. (Tollens: 153°; den von Kohler[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 158° konnten wir auch nicht erhalten, wenn wir genau nach der Vorschrift von Kohler unter Eisessigzusatz arbeiteten).

[1]) a. a O.

[2]) a. a. O.: Tollens spricht den Körper noch als echtes Hydrazon an.

Digitized by Google

Dibromid: 2 g nicht destilliertes Keton entfärbten in Schwefelkohlenstoff 80 ccm einer 3prozentigen Brom-Schwefelkohlenstofflösung (= 2,4 g Br; ber. 2,46 g). Das durch Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum gewonnene Bromid blieb lange ölig und krystallisierte erst mit Hilfe von Impfkrystallen, welche nach mehreren Wochen aus einer Probe, die an der Luft gestanden hatte, anschossen. Eine kleine Menge Öl wurde durch Abpressen entfernt. Schmelzp. 53,5—54° (Tollens und v. Marlen: 53—54°, Kohler: 58°).

β-Methoxypropiophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2OCH_3$.

Wir erhielten den Körper direkt aus dem Dimethylacetal des Phenylvinylketons, als wir zur Verseifung 7 g in 40 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 10 Tropfen konz. Salzsäure kurze Zeit erhitzen. Er ist durch Addition von Methylalkohol an primär aus dem Acetal gebildetes Phenylvinylketon entstanden. Das analoge Äthylderivat hat Kohler[1]) aus dem Keton mit Alkohol bei Gegenwart einer Spur Mineralsäure erhalten. Siedepunkt bei 125—126° bei 16 mm.

0,2295 g gaben 0,6157 CO_2 und 0,1510 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gef.
C	73,13	73,17
H	7,37	7,36

$d_4^{15} = 1{,}020$.

Farblose und geruchlose Flüssigkeit, gesättigt gegen sodaalkalische Permanganatlösung. Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird bald unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbt.

1-Phenyl-1,3-dichlorpropen-1,

$C_6H_5.CO.CH:CH_2 \longrightarrow C_6H_5.CCl:CH.CH_2Cl$.

30 g Phosphorpentachlorid (= $1^1/_2$ Mol.), die sich in einem mit eingeschliffenem Steigrohr versehenen Kölbchen befinden, werden in Portionen mit der Lösung von

[1]) a. a. O. S. 388.

Digitized by Google

15 g Phenylvinylketon in 50 ccm absolut trocknen Benzols versetzt. Das Gemisch erwärmt sich spontan und das Pentachlorid geht zum großen Teil in Lösung. Man kocht noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, destilliert Lösungsmittel, Phosphoroxychlorid und überschüssiges Pentachlorid im Vakuum ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Siedep. 124—125° bei 16 mm. Ausbeute 13 g.

I. 0,1949 g gaben 0,4118 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,1785 g „ 0,2743 AgCl.
II. 0,2008 g „ 0,4236 CO_2 und 0,0771 H_2O.
0,3634 g „ 0,5605 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8Cl_2$	Gef. I	Gef. II
C	57,76	57,63	57,54
H	4,31	4,09	4,30
Cl	37,93	37,99	38,14

Die analysierten Substanzen entstammen verschiedenen Darstellungen.

Für die Darstellung des Chlorids ist die vorherige Destillation des Ketons nicht nötig, was sehr ins Gewicht fällt, da, wie früher ausgeführt wurde, dabei erhebliche Materialverluste unvermeidlich sind. Man nimmt nach der Verseifung direkt mit Benzol (statt Äther) auf, wäscht mit Soda, trocknet sorgfältig über Natriumsulfat und verwendet diese Lösung direkt zur Chlorierung. Wir haben bis 35 g Acetal auf einmal auf Chlorid verarbeitet. Ausbeute: 70 Proz. des angewandten Acetals. Die naheliegende Idee, das Acetal direkt mit Pentachlorid umzusetzen, hat bis jetzt keine glatten Resultate ergeben, doch werden Beobachtungen, die bei diesen Versuchen gemacht wurden, weiter verfolgt.

Das Chlorid ist eine farblose, meist aber schwach gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem, scharfem Geruch, die in Kältemischung nicht erstarrt. Es raucht an der Luft und trübt sich daher bald. Will man es nicht sofort weiter verarbeiten, so eignet sich zum Aufbewahren am besten das bei der Darstellung zunächst

Digitized by Google

erhaltene Chlorierungsgemisch. Die Farbreaktion mit *konz. Schwefelsäure* ist, ähnlich wie beim Cinnamalchlorid, sehr von den Bedingungen abhängig und nicht sehr geeignet, beide Chloride scharf nach der Beschreibung zu unterscheiden. Ohne Lösungsmittel färbt sich die Säure unter Salzsäureentwicklung vorübergehend braungelb, dann rasch nicht sehr intensiv violett, schließlich blau mit rotviolettem Dichroismus in der Durchsicht; nach einiger Zeit geht die Farbe in ein beständiges Weinrot über. Gegenwart von Benzol oder Petroläther bedingt keinen wesentlichen Unterschied; nur bei hinreichender Konzentration gibt die Benzollösung eine sonst nicht auftretende karmoisinrote Färbung. *Quecksilberchlorid* fällt weder in Äther, noch in Petroläther; beim Verdunsten der Lösungen bleibt ein farbloser Rückstand. Zugabe von *Zinntetrachlorid* färbt die Lösung in Nitrobenzol zuerst violett, dann tintenblau, die Benzollösung karmoisinrot. *Flüssiges Schwefeldioxyd* löst das Chlorid farblos.

Von der für ein Molekül berechneten Menge *Brom* werden in Schwefelkohlenstofflösung nur die ersten Anteile momentan aufgenommen. Die Addition verlangsamte sich dann regelmäßig auch bei direkter Belichtung und kam zum Stillstand, ehe die gesamte Menge entfärbt war. Das Bromid war ölig, leicht löslich in Petroläther und zeigte keine Schwefelsäurereaktion mehr, war aber auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen; ein festes Bromid wäre zur Charakterisierung des Chlorids uns sehr erwünscht gewesen.

Mit *Wasser* reagiert das Chlorid wesentlich langsamer wie Cinnamalchlorid. Es ist aber folgendes zu berücksichtigen: da der durch Umsetzung mit Methylatlösung entstehende Methyläther von Säuren sehr schwer verseift wird (vgl. die folgenden Abschnitte), darf das gleiche auch von dem entsprechenden mit Wasser gebildeten Carbinol erwartet werden; die abgespaltene Salzsäure rührt hier also ausschließlich von dem Austausch

Digitized by Google

des einen Halogenatoms her, ohne daß, wie bei der analogen Umsetzung des Cinnamalchlorids, eine gleichzeitig verlaufende weitere Verseifung das Bild trübt. Die Zahlen der folgenden Tabelle, für die im übrigen die früher[1]) gegebenen Erläuterungen gelten, sind daher auf den für *ein* At. Chlor berechneten Wert bezogen und geben wirklich ein Maß für die Reaktionsfähigkeit des einen Halogenatoms.

Verwendet: 1,5036 g Chlorid in 100 ccm Äther und 250 ccm mit Äther gesättigtes Wasser. $t = 18^0$.

Zeit, Stunden	ccm $^n/_{10}$ KOH		Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
	gef. pro 25 ccm (korr.)	auf Gesamtlösung berechnet	
$^1/_4$	0,691	6,9	8,6
$^1/_2$	1,28	12,2	15,18
1	1,88	16,97	21,12
3	2,76	23,20	28,87
6	3,55	27,93	34,76
22	4,74	33,85	42,13
29	5,23	35,72	44,46

ber. für 1 Cl: 18,97 Proz.

Spaltung mit Ozon, $C_6H_5.CCl:CH.CH_2Cl$.

Die folgende Beschreibung nimmt Bezug auf die allgemeinen Ausführungen, die früher[2]) über Verlauf und Aufarbeitung ähnlicher Versuche mitgeteilt worden sind.

Oxydiert wurden 9,5 g in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Das Ozonid war bereits nach der Behandlung mit feuchter Luft stark gespalten; der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibende Rückstand roch intensiv nach *Benzoylchlorid*; beim Kochen einer Probe mit Alkohol entstand Benzoesäureester (durch den Geruch nachgewiesen). Zur Vollendung der Spaltung wurde mit Wasser sehr allmählich auf 100° angewärmt und schließlich eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Isoliert wurden 3,95 g *Benzoesäure*. Schmelzp. 121—122°.

[1]) Vgl. S. 139.

[2]) Diese Annalen **393**, 278 (1912).

Digitized by Google

Mischprobe. Die letzten Mutterlaugen gaben an Äther etwa 0,5 g einer chlorhaltigen, typisch nach Halogenfettsäuren riechenden, öligen Säure ab, die teilweise krystallisierte und mit Monochloressigsäure identifiziert werden konnte. Schmelzp. (nach dem Abpressen auf Ton) 59—60°. Mischprobe 59—63°. Die neutralen Oxydationsprodukte (3,9 g) enthielten Halogen, das mit alkoholischer Silbernitratlösung erst beim Kochen reagierte; sie reduzierten stark ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, gaben aber an Bisulfit nur eine kaum wägbare Menge Substanz ab, die nach Zusatz von Soda mit Äther isoliert werden konnte; sie war stark chlorhaltig und reduzierte ebenfalls Silberlösung. Der von Bisulfit nicht aufgenommene Anteil (3 g eines gelben, chlorhaltigen Öls) wurde zur zweiten Spaltung verwendet, bei der aber nur 0,2 g Benzoesäure isoliert werden konnten, während die Hauptmenge als chlorhaltiges, mit Bisulfit nicht reagierendes, aber Silberlösung stark reduzierendes Öl wiedergewonnen wurde. Vielleicht liegt ein Polymerisationsprodukt des zu erwartenden Monochloracetaldehyds vor.

Das zur Spaltung des Ozonids verwendete Wasser enthielt nach dem Ausäthern Salzsäure, spurenweise Oxalsäure und eine Substanz, die Silberlösung und Fehlingsche Lösung reduzierte. Beim Erwärmen mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin fiel zunächst ein gelbes Öl, das nach 5—10 Min. sich in einen tiefroten, festen Körper verwandelte. Prächtige rote Nadeln aus Pyridin (Schmelzp. 306° unter Zersetzung). Mischprobe mit dem p-Dinitroosazon des Glyoxals[1]): 307—308°. Ob das Osazon aus Monochloracetaldehyd entstanden ist oder aus Glyoxal, das einer Sprengung des Kerns seine Entstehung verdanken könnte, muß dahingestellt bleiben.

Chlorhaltige Säuren vom typischen Geruch der Monochloressigsäure, die beim Extrahieren der verschiedenen, bereits ausgeätherten wäßrigen Laugen erhalten wurden,

[1]) a. a. O. S. 281 u. 286.

Digitized by Google

waren nicht zur Krystallisation zu bringen; zur Destillation war ihre Menge zu gering.

Methyläther des β-Chlorzimtalkohols,

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2Cl \underset{HCl}{\rightleftarrows} C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2.OCH_3.$$

Das Chlorid reagiert mit Methylalkohol langsamer wie Cinnamalchlorid[1]); zu dem folgenden Versuch wurde die Substanz in wenig Äther gelöst und blieb mit 120 ccm Methylalkohol 5′ bei 20° stehen. Die Aufarbeitung war die in solchen Fällen übliche.

0,7017 g gaben 0,2173 AgCl.

Ber. für 1 Cl 18,98 gef. 7,66.

Zur Darstellung des Methyläthers werden 10 g Chlorid mit wenig reinem Äther verflüssigt und mit 230 ccm Methylalkohol versetzt, der 1,5 g (ber. f. 1 Mol. = 1,23 g) Natrium gelöst enthält. Man konzentriert auf die Hälfte; die Lösung färbt sich dabei gelb und scheidet reichlich Kochsalz aus. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther isoliert und im Vakuum destilliert. Siedepunkt 131—132° bei 27 mm. Ausbeute 7—9 g.

0,1192 g gaben 0,2870 CO_2 und 0,0675 H_2O.
0,1874 g „ 0,1481 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{11}OCl$	Gef.
C	65,75	65,66
H	6,07	6,33
Cl	19,43	19,54

$d_4^{22} = 1,146$.

Farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch; beim Stehen am Licht färbt sie sich in 2 bis 3 Tagen schwach gelb. *Konz.* Schwefelsäure löst zunächst mit dunkel bordeauxroter Farbe, die rasch zu einem schwärzlichen, wenig intensiven, in der Durchsicht schwach violetten Ton verblaßt. Bei Gegenwart von Petroläther spielt die Konzentration eine Rolle: sehr dünne Lösungen färben die Säure nur rötlich braun-

[1]) Vgl. S. 133.

Digitized by Google

gelb; bei konzentrierteren (etwa zwei Tropfen in 2 ccm) tritt zuerst eine rasch verschwindende intensiv violettblaue Färbung auf. Abweichend davon beobachtet man beim Schütteln einer Benzollösung (auch bei Abwesenheit von Thiophen) eine leuchtend blaustichigrote Farbe, die ziemlich haltbar ist und allmählich in ein intensives Rot übergeht. Eine Erklärung für diese Unterschiede vermögen wir nicht zu geben.

Gegen saure Verseifung ist der Methyläther unerwartet widerstandsfähig; nach zweistündigem Kochen mit 3 prozentiger Schwefelsäure war der Geruch unverändert, und die isolierte Substanz reagierte in alkoholischer Lösung nicht mit Phenylhydrazin (Probe auf Phenylvinylketon, das als Verseifungsprodukt zu erwarten war). Ebensowenig konnte auf die gleiche Methode Verseifung durch Erwärmen mit Eisessig festgestellt werden.

Rückverwandlung in das Chlorid. Sie erfolgte glatt und quantitativ, als der Methyläther in Petroläther lösung bei Gegenwart von Chlorcalcium mit trockener Salzsäure behandelt wurde. Die Aufarbeitung des Versuchs, der 24 Stunden stand, war die übliche. Siedep. 119—120° bei 12 mm. Die Schwefelsäurereaktion war mit der des Chlorids identisch.

0,1284 g gaben 0,2730 CO_2 und 0,0530 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8Cl_2$	Gef.
C	57,74	57,99
H	4,31	4,62

Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung[1]: Verwendet 7 g Methyläther und 16,3 g Permanganat (= 4 At. O) in 900 ccm Aceton. Aus der gereinigten Lösung der Natriumsalze krystallisierte kein schwerlöslicher Anteil (Abwesenheit von Methyläthermandelsäure). Beim Ansäuern fiel reine Benzoesäure (2,3 g; Schmelzp. 120 bis 121°, Mischprobe). Die Mutterlaugen gaben im Extraktionsapparat an Äther 0,6 g einer öligen Säure ab, die

[1]) Vgl. diese Annalen 393, 287 (1912).

Digitized by Google

stark nach Essigsäure roch; Ameisensäure war nicht nachweisbar. Der neutrale Anteil (2 g) bestand in der Hauptsache aus unangegriffenem Methyläther (Siedepunkt 120—126°, 11 mm; Schwefelsäurereaktion). Ein Tropfen Vorlauf reduzierte Silberlösung, roch aber nicht nach Benzaldehyd.

Methyläther des Hydrozimtalkohols.

a) *Darstellung aus γ-Chlorpropylbenzol,*[1]

$C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OCH_3$.

15 g des Chlorids (Siedep. 216—218°) wurden 8 Stunden mit überschüssiger 5 prozentiger Methylatlösung (ber. für 2 Mol.) gekocht. Das in üblicher Weise isolierte Produkt war vollkommen chlorfrei; die Umsetzung war nach zweistündigem Kochen noch sehr unvollständig, erfolgt also recht schwer. Farblose Flüssigkeit von sehr schönem, orangenblütenähnlichem Geruch. Siedep. 100 bis 102° bei 20 mm; 206,5 bei 758,5 mm (unkorr.). Ausbeute 12 g.

0,1355 g gaben 0,3968 CO_2 und 0,1145 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
C	80,00	79,87
H	9,40	9,45

$d_4^{15} = 0{,}9988$.

b) *Aus dem Methyläther des β-Chlorzimtalkohols,*

$C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OCH_3$.

10 g wurden in 150 ccm reinem Aceton gelöst und nach Zusatz von 10 ccm 0,5 prozentiger kolloidaler Palla-

[1]) Nach Errera, Gazz. **16**, 313 (1886). Den hierzu notwendigen Hydrozimtalkohol stellten wir aus Zimtalkohol durch Reduktion nach der Skitaschen Methode in der früher beschriebenen Apparatur dar (20 g Zimtalkohol, 120 ccm Methylalkohol, 5 ccm Methylatlösung, 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 4 ccm Gummilösung). Bei einer Atmosphäre Überdruck war die Wasserstoffaufnahme in $2^1/_2$ Stunden beendet. Siedep. 232—235°. Ausbeute: 18 g an destilliertem Produkt.

Digitized by Google

diumlösung[1]) unter einer Atmosphäre Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Merkwürdigerweise ging das Palladium, das zunächst quantitativ ausgeflockt war, wieder reichlich kolloidal in Lösung. Die Absorption verlief im Anfang recht rasch, verlangsamte sich aber wesentlich, als die für 1 Mol. berechnete Menge aufgenommen war. Offenbar erfolgt zunächst Addition an der Äthylenbindung, während die Substitution des Chlors sehr viel langsamer verläuft. Die Reaktion wurde daher unterbrochen, als etwa $1^3/_4$ Mol. aufgenommen waren. Die Lösung war stark mineralsauer; sie blieb zunächst über festem Bicarbonat stehen, wurde dann auf ein Viertel des Volumens eingedampft und mit Wasser gefällt. Die ätherische Lösung des, wie zu erwarten war, noch chlorhaltigen Reaktionsprodukts behandelten wir jetzt 24 Stunden mit aktiviertem Aluminium, das sich hervorragend für den Austausch derartiger α-ständiger Halogenatome gegen Wasserstoff eignet. Das Reduktionsprodukt war jetzt chlorfrei und zeigte den unverkennbaren Geruch des Hydrozimtalkoholmethyläthers. Siedep. 207—208°; 92—94° bei 12 mm.

0,1734 g gaben 0,5079 CO_2 und 0,1466 g H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
C	80,0	79,88
H	9,40	9,46

$d_4^{15} = 0{,}9990$.

Methyläther des Phenyläthylcarbinols,

$C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_3$.

Der Methyläther wurde zum direkten Vergleich mit dem isomeren Äther des Hydrozimtalkohols dargestellt. 15 g α-Chlorpropylbenzol[2]) (Siedep. 87—88° bei 15 mm

[1]) Dargestellt nach Skita, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3584 (1912).

[2]) Vgl. Gazz. 16, 322 (1886) und Bull. [3], 9, 585 (1893). Wir leiteten trockne Salzsäure in die über Chlorcalcium stehende Petroläther lösung des Phenyläthylcarbinols. Wie die sofort einsetzende Trübung zeigt, erfolgt die Umsetzung sehr leicht; das Carbinol

Digitized by Google

200—205° bei gewöhnlichem Druck unter schwacher Zersetzung) werden mit überschüssiger 5 prozentiger Methylatlösung 4 Stunden gekocht. Man isoliert mit Äther und destilliert am besten im Vakuum. Siedepunkt 76—77° bei 14 mm, 183—185° bei 763 mm (unkorr.).

0,1719 g gaben 0,5029 CO_2 und 0,1475 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
C	80,0	79,79
H	9,40	9,60

$d_4^{15} = 0{,}9216$.

Farblose Flüssigkeit von sehr intensivem, gewürzähnlichem Geruch, durchaus verschieden von dem des isomeren γ-Derivats.

1,3-Dimethoxypropenylbenzol (Methyläther des β-Methoxyzimtalkohols).

$C_6H_5.CCl{:}CH.CH_2OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3){:}CH.CH_2(OCH_3)$.

Einen Anhalt für die Austauschfähigkeit des Halogenatoms gibt die folgende Tabelle. Zu den Versuchen wurde die Substanz mit 40 ccm $2^1/_2$ prozentiger Methylatlösung gekocht; die Aufarbeitung war die gleiche wie früher in ähnlichen Fällen.

Angewandte Substanz gr	Zeit Stdn.	Gefunden AgCl gr	Gefunden Chlor Proz.	Berechnet Chlor Proz.
0,4000	6	0,0761	4,77	19,43
0,3302	24	0,1316	9,86	
0,4776	48	0,2700	13,99	

Um ein vollkommen chlorfreies Produkt zu erhalten, werden 10 g des Monomethyläthers mit 100 ccm 5 pro-

unterscheidet sich hierin charakteristisch von dem isomeren Hydrozimtalkohol, dessen Hydroxylgruppe unter diesen Bedingungen nicht mit Salzsäure in Reaktion tritt. Da die Reaktion, besonders in Petroläther lösung, sich mit der charakteristischen Trübung durch Wasserabspaltung dem Auge verrät, kann sie in dieser Form direkt als Nachweis der α-Stellung von Hydroxyl und Methoxyl dienen.

Digitized by Google

zentiger Methylatlösung $4^1/_2$—5 Tage gekocht; die Lösung färbt sich dabei braungelb.[1]) Man isoliert mit Äther und destilliert im Vakuum. Siedep. 100—102° bei 11 mm. Ausbeute 8 g.

0,2627 g gaben 0,7118 CO_2 und 0,1846 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$	Gef.
C	74,11	73,90
H	7,92	7,86

$d_4^{17} = 1{,}0412$.

Farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, der etwas an β-Bromstyrol zu erinnern scheint. Konz. Schwefelsäure färbt braungelb; Verdünnung mit Benzol oder Petroläther bedingt keinen Unterschied. Bei dreistündigem Kochen mit überschüssiger 3 prozentiger Schwefelsäure (12 g in 300 ccm) färbte sich der Dimethyläther schwach gelb, wurde im übrigen aber fast quantitativ unverändert wiedergewonnen. Siedepunkt 103° bei 12 mm.

Oxydation mit Permanganat:[2]) Verwendet 5,1 g Dimethyläther in 750 ccm Aceton und 13 g Permanganat (12,1 g = 4 At. O). Die Entfärbung ging ziemlich rasch. An neutralen Produkten wurden 1,9 g isoliert, die im wesentlichen aus unangegriffener Substanz bestanden (Geruch, Schwefelsäurereaktion), aber auch Bestandteile von Aldehydnatur enthielten. Die gereinigte Lösung der Natriumsalze schied nach dem Konzentrieren auf 6 ccm kein schwer lösliches Natriumsalz ab, auch nicht nach

[1]) Als wir Zimtaldehyddimethylacetal [Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1990 (1898)] mit 5 prozentiger Natriummethylatlösung kochten, verschmierte das Gemisch sehr stark, und das Reaktionsprodukt war nicht zu destillieren. Darauf beruhen vielleicht die schlechten Ausbeuten, die E. Fischer [Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1990 (1898)] bei der Reduktion des Acetals mit Natrium und Alkohol erhielt. Unser Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, als wir noch mit der Möglichkeit der Entstehung des neuen Dimethoxyderivats durch Umlagerung aus primär gebildetem Zimtaldehydacetal rechneten (vgl. d. theor. Teil).

[2]) Vgl. diese Annalen **393**, 287 (1912).

Digitized by Google

Impfen mit methyläthermandelsaurem Natrium. Bei der leichten Isolierbarkeit dieses Salzes kann Fehlen dieser Säure unter den Oxydationsprodukten als mit Sicherheit festgestellt gelten. Beim Ansäuern fiel reine Benzoesäure. Schmelzp. 120,5—121,5°. Mischprobe.

1,3-Dimethoxypropylbenzol.

a) *Aus 1,3-Dimethoxypropenylbenzol,*

$C_6H_5.C(OCH_3):CH.CH_2.OCH_3 \rightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2.OCH_3$.

8 g in 120 ccm Methylalkohol wurden nach Zugabe von 10 ccm kolloidaler Palladiumlösung (0,5 prozentiger)[1]) unter einer Atmosphäre Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption war in 35 Minuten beendet. Das mit Äther isolierte Reduktionsprodukt war gegen Permanganat beständig. Farblose Flüssigkeit von angenehmem charakteristischen Geruch. Siedep. 94—95° bei 15 mm; bei gewöhnlichem Druck (Siedep. 215—217°) macht sich eine geringe Zersetzung und Gelbfärbung bemerkbar.

0,1709 g gaben 0,4600 CO_2 und 0,1375 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$	Gef.
C	73,29	73,41
H	8,95	9,00

d_4^{19} : 0,9829.

Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen mit 3 prozentiger Schwefelsäure färbte sich der Dimethyläther schwach bräunlich, wurde weiter aber nicht verändert. Siedepunkt 96° bei 18 mm.

b) *Synthese aus β-Chloräthylphenylcarbinol*[2]),

$C_6H_5.CHOH.CH_2.CH_2Cl$.

Den als Ausgangsmaterial benötigten β-Chlorpropionaldehyd erhielten wir durch Sättigen von Akrolein mit

[1]) Vgl. Skita, a. a. O. Wir haben die Reduktion auch mit Palladiumchlorür und Gummilösung unter Zusatz von 5 ccm 5 prozentiger Methylatlösung ausgeführt. Sie brauchte etwa doppelt so lange.

[2]) Vgl. E. Fourneau, Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**, 599 (1907); Zentralbl. **1907** II, 1086.

Digitized by Google

trockner, gasförmiger Salzsäure in Kältemischung.[1]) Eine krystallisierte Abscheidung beobachteten wir bei 12 stündigem Stehen nicht; die Masse war sehr dickflüssig. Zur Zersetzung des gebildeten polymeren Aldehyds destillierten wir zunächst ohne Rücksicht auf den Siedepunkt und event. Zersetzung bei gewöhnlichem Druck. Für die weitere Reinigung des Aldehyds ist die Vakuumdestillation vorzuziehen, da bei der Rektifikation unter gewöhnlichem Druck gelöste Salzsäure und stets anwesendes Wasser den Siedepunkt unscharf machen.[2]) DieAusbeute an reinem Aldehyd ist nicht sehr gut.

Für die Umsetzung mit Magnesiumbrombenzol macht Fourneau keine näheren Angaben. Wir ließen 25 g frisch destillierten Aldehyd zur ätherischen Lösung der Magnesiumverbindung unter Kühlung zutropfen; die Reaktion ist heftig und der Geruch des Aldehyds verschwindet sofort. Nach kurzem Kochen wurde das Carbinol in der üblichen Weise isoliert. Da wir bei Versuchen, das rohe Carbinol im gewöhnlichen Vakuum zu destillieren, nur sehr schlechte Ausbeuten an einer Fraktion vom angegebenen Siedepunkt (142°, 20 mm) erhalten hatten, während die Hauptmenge als nicht destillierbares Harz zurückblieb, haben wir das Rohprodukt im absoluten Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 90 und 100° über; sie wurde ohne weitere Reinigung zu den folgenden Versuchen verwendet, da wir die, wie sich herausstellte, berechtigte Annahme machten, die betreffenden Halogenverbindungen würden leichter zu destillieren sein. Ausbeute 25 g; doch scheint das Produkt, nach der Ausbeute bei der Einwirkung von Bromwasserstoff zu schließen, noch nicht rein gewesen zu sein.

[1]) Bull. **36** [2] 23 (1881).

[2]) Auch hierbei blieben im Kolben beträchtliche Mengen hochsiedender, harziger Produkte zurück.

Digitized by Google

1-Brom-3-chlorpropylbenzol,

$C_6H_5.CHOH.CH_2.CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_2Cl.$

Die Lösung des rohen Carbinols (25 g) in reinem Benzol wurde nach reichlicher Zugabe von geschmolzenem Bromcalcium mit trocknem Bromwasserstoff gesättigt. Trübung durch Wasserausscheidung erfolgte sofort; dabei schlug die Farbe in ein rötliches Violett um. Nach 5 Stunden wurde der überschüssige Bromwasserstoff abgesaugt und die unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingedampft. Das Bromid destilliert im gewöhnlichen Vakuum als farblose Flüssigkeit ohne Zersetzung. Siedepunkt 118—120° bei 20 mm. Ausbeute 13 g an reiner Substanz.

0,1496 g gaben 0,2523 CO_2 und 0,0582 H_2O.
0,2985 g „ 0,4208 AgBr + AgCl = 0,3632 AgCl (im Cl-Strom geglüht).

	Ber. für $C_9H_{10}BrCl$	Gef.
C	46,25	45,99
H	4,32	4,35
Br	34,24	34,67
Cl	15,18	15,04

1-Methoxy-3-chlorpropylbenzol,

$C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2Cl.$

12 g des Bromids wurden mit 1prozentiger Methylatlösung (etwas über die für 1 Mol. berechnete Menge) 10 Minuten gekocht; reichliche Abscheidung von Bromnatrium erfolgte sofort. Der Methyläther wurde mit Wasser gefällt (über die Natur des darin gelösten Halogenmetalls vgl. unten) und mit Äther isoliert. Farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch. Siedep. 110—112° bei 12 mm. Ausbeute 10 g.

0,1748 g gaben 0,4155 CO_2 und 0,1102 H_2O.
0,1375 g „ 0,1080 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{13}OCl$	Gef.
C	65,02	64,83
H	7,10	7,05
Cl	19,21	19,42

Digitized by Google

Bei der Umsetzung ist ausschließlich das Bromatom in Reaktion getreten. Wir haben einen Teil der wäßrigen Lauge (vgl. oben) mit Silbernitrat gefällt und das gefällte Halogensilber durch Glühen im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt.

1,3465 g AgBr gaben 1,0283 AgCl statt berechnet 1,0275.

Überführung in 1,3-Dimethoxypropylbenzol,

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2Cl \rightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH_2.CH_2(OCH_3)$.

7 g des Chlormethoxykörpers wurden 8 Stunden mit 7 prozentiger Methylatlösung gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gefällt und mit Äther aufgenommen. Es war halogenfrei. Siedep. 89—91° bei 12 mm. Farblose Flüssigkeit von dem gleichen Geruch wie der auf dem ersten Wege erhaltene Dimethoxykörper.

0,1844 g gaben 0,4965 CO_2 und 0,1468 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$	Gef.
C	73,29	73,43
H	8,95	8,91

d_4^{19} : 0,9833.

Das aus der wäßrigen Lauge gefällte Halogensilber nahm beim Glühen im Chlorstrom nicht ab, war also reines Chlorsilber.

0,3528 g = 0,3527 nach dem Glühen im Chlorstrom.

Dimethylacetal des Hydrozimtaldehyds,

$C_6H_5.CH{:}CH.CH(OCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OCH_3)_2$.

Das Acetal ist bereits auf diesem Wege von E. Fischer[1]) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhalten worden, war aber stark verunreinigt und durch einfache Destillation nicht zu reinigen. Glatt gelingt die Reduktion mit Palladium und Wasserstoff.

12 g Zimtaldehyddimethylacetal werden in 120 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 5 ccm 5 pro-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1991 (1898). Vgl. dazu die Anmerkung in vorliegender Arbeit S. 154.

Digitized by Google

zentiger Methylatlösung, 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 4 ccm Gummilösung bei einer Atmosphäre Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption ging anfangs langsam, später viel rascher und war in 3 Stunden beendet: Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 111—112° bei 13—14 mm (Fischer 114° bei 15 mm für das aus reinem Aldehyd hergestellte Acetal). d^{19}_4: 0,9883.

$1^1/_2$ stündiges Kochen mit 3 prozentiger Schwefelsäure verseift zu Hydrozimtaldehyd, der durch sein Oxim[1]) identifiziert wurde. Schmelzp. 92—94° (Dollfus 93 bis 94,5) nach dem Umkrystallisieren aus Äther. Das Acetal verhält sich also vollkommen anders wie das im vorangehenden beschriebene 1,3-Dimethoxypropylbenzol.

Über die Ketonspaltung bei β-Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene;

von *Erwin Ott.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

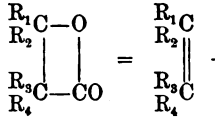
(Eingelaufen am 3. September 1913.)

Theoretischer Teil.

Wie zuerst von Einhorn[2]) gezeigt worden ist, können β-Lactone bei der pyrogenen Zersetzung die „*Kohlensäurespaltung*" erleiden, wobei neben Kohlendioxyd eine ungesättigte Verbindung entsteht:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1971 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2211 (1883).

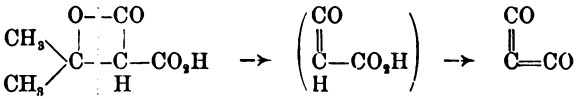
Digitized by Google



Diese Reaktion wurde 1908 von Staudinger und mir bei disubstituierten Malonsäureanhydriden angewandt, wobei Dialkylketene entstanden.[1]) Eine analoge Spaltung konnte ferner kürzlich auch bei einem *γ-Lacton*, dem Chlormaleinsäurechlorid, nachgewiesen werden.[2])

Daß β-Lactone auch in anderer Weise aufgespalten werden können, wurde von Staudinger[3]) bei der Zersetzung des 4-Diphenyl-carboxymethyl-chinols (des Additionsprodukts von 1 Mol. Diphenylketen und 1 Mol. Chinon) vermutet. Unter bestimmten Bedingungen entstand dabei neben Diphenylchinomethan, dem Produkt der Kohlensäurespaltung, unter Chinonabspaltung Tetraphenyldichinomethan, ohne daß jedoch das als Zwischenprodukt vermutete Diphenylketen nachgewiesen werden konnte.

Dieser Verlauf der Spaltung des Vierrings ist nun besonders typisch für eine Klasse von β-Lactonen, die sich von dem 1908 von Meldrum[4]) dargestellten Lacton der β-Oxyisopropylmalonsäure herleiten. Schon dieses β-Lacton, das sich leicht in guter Ausbeute durch Kondensation von Aceton und Malonsäure darstellen läßt, zeigt beim Erhitzen die „*Ketonspaltung*" als charakteristische Reaktion. Aus dem ungesättigten Rest entsteht unter gleichzeitiger Wasserabspaltung Kohlensuboxyd:



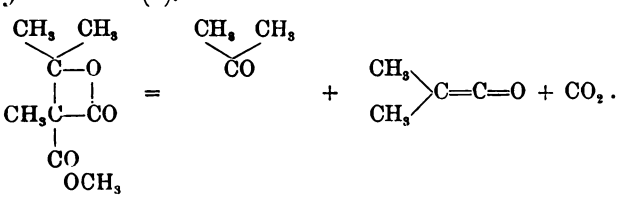
An Aceton wurden 86 Proz. der berechneten Menge erhalten. Dimethylacrylsäure, das erwartete Produkt

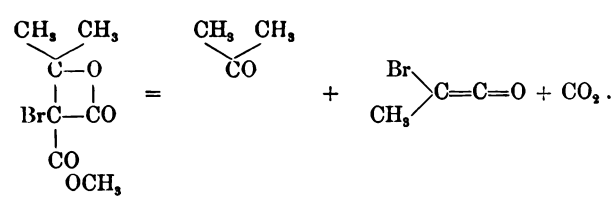
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2208 (1908).
[2]) E. Ott, diese Annalen **392**, 253 (1912).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1356 (1908).
[4]) Journ. chem. Soc. **93**, 601 (1908).

Digitized by Google

der Kohlensäurespaltung, konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeuten an Kohlensuboxyd waren dagegen gering, da es zum Teil polymerisiert, zum Teil aber durch das gebildete Wasser in Malonsäure verwandelt wird, die dann weiter in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

In gleicher Weise verhielten sich die α-bromierten und -methylierten Derivate der Lactonsäure und die entsprechenden Methylester. In allen Fällen wurde bei der pyrogenen Zersetzung Aceton in guter Ausbeute isoliert. Das außerdem stets reichlich auftretende Kohlendioxyd entstammt, wie die Reaktionsprodukte bei der Spaltung der Ester beweisen, nicht dem Lactonring sondern der Estergruppe. So wurde bei der Zerlegung des α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäuremethylesters in guter Ausbeute *Dimethylketen (1)* erhalten, aus dem α-Brom-β-oxyisopropylmalonlactonsäuremethylester entstand das *Methylbromketen (2)*.

(1) 

(2) 

Der Methylester der α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäure verdient wegen seiner für ein β-Lacton ganz außergewöhnlich großen Beständigkeit besonderes Interesse. Er destillierte unter Atmosphärendruck bei 213° und zersetzte sich bei schnellem Destillieren nur zum kleinsten Teil. Hiernach kann die Beständigkeit des β-Lactonrings durch Peralkylierung der ringbildenden

Digitized by Google

Kohlenstoffatome außerordentlich gesteigert werden, wie dies für den γ-Lactonring schon vor längerer Zeit an zahlreichen Beispielen gezeigt worden ist.[1])

Das durch die Ketonspaltung des Methylesters der α-Brom-β-oxyisopropylmalonlactonsäure erhaltene Methylbromketen endlich verdient als der erste Vertreter der bisher unbekannten Halogenketene[2]) Beachtung. Nach der großen Polymerisationsfähigkeit gehört das Keten zur Klasse der Aldoketene. Die Additionsfähigkeit der Zwillingsdoppelbindung ist, wie zu erwarten war, durch den Eintritt des Halogenatoms noch weiter[3]) herabgesetzt worden, so daß das Keten sogar mit Anilin nicht mehr bei Zimmertemperatur reagiert und sich damit von allen bisher bekannten Ketenen unterscheidet. Die eingehendere Untersuchung der Reaktionen der mittelst der β-Lactonspaltung darstellbaren Halogenketene ist im Gang.

Die eigenartige Kondensation von Malonsäure und Aceton unter Bildung des Lactons einer β-Oxysäure statt der zu erwartenden $\Delta^{\alpha,\beta}$-Dicarbonsäure ist, wie Versuche mit substituierten Malonsäuren ergaben, in gleicher Weise mit monoalkylierten Malonsäuren durchführbar. Bei der Malonestersäure und der Cyanessigsäure versagt sie, obwohl eine benachbarte Cyan- oder Estergruppe die Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome stärker als eine Carboxylgruppe steigern sollte. Mithin ist auch das zweite Carboxyl, obwohl es sich

---

[1]) Auwers, Victor Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 101 (1890). Hjelt, ebenda **26**, 1923 (1893). Manasse, Rupe, ebenda **27**, 1822 (1894). Auwers, ebenda **31**, 2112 (1898).

[2]) Nach der bisher am allgemeinsten anwendbaren Ketensynthese durch Einwirkung von Metallen auf α-Halogencarbonsäurehalogenide konnten Halogenketene nicht erhalten werden, da nach der Halogenabspaltung weitergehende Zersetzung oder Polymerisation eintrat [H. Staudinger, diese Annalen **356**, 53 (1907)].

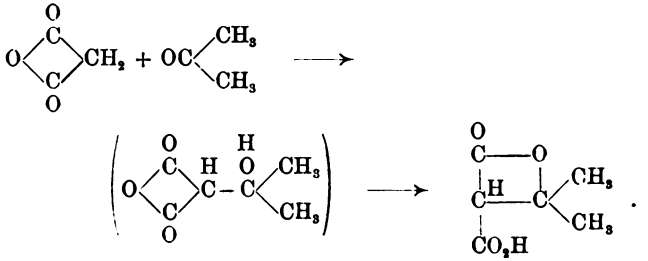
[3]) Aldoketene addieren bereits bedeutend weniger leicht als Ketoketene.

Digitized by Google

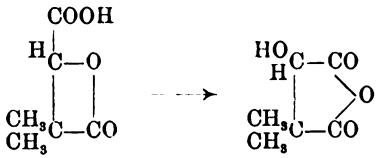
scheinbar gar nicht an der Reaktion beteiligt, zur Kondensation notwendig. Über die Rolle, die es dabei spielt, gibt das Verhalten der Malonsäure gegenüber dem die Kondensation bewirkenden Essigsäureanhydrid bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure Aufschluß. Dabei wurde ein außerordentlich hygroskopisches Öl erhalten, das als ein gemischtes Malonessigsäureanhydrid aufgefaßt werden muß, da stets auf 1 Mol. Malonsäure ein Acetylrest zurückgehalten wird, der nicht ohne Zersetzung entfernt werden konnte. Dieses Zwischenprodukt kondensiert sich auch ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid in sehr glatter Weise mit Aceton, ebenso das aus der *Methylmalonsäure* darstellbare gemischte Anhydrid. Entsprechend wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf *Dimethylmalonsäure* ein gemischtes Dimethylmalonessigsäureanhydrid erhalten. Dieses verlor aber schon beim Entfernen der gebildeten Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids bei 30—40° den Acetylrest (Begünstigung der Anhydridbildung durch Alkylierung) und lieferte *Dimethylmalonsäureanhydrid* in so guter Ausbeute, daß sich das Verfahren als der in präparativer Hinsicht bequemste und ausgiebigste Weg zur Darstellung dieses Anhydrids und des aus ihm durch Kohlensäurespaltung erhältlichen Dimethylketens empfiehlt. Wenn auch in dem analogen Fall der Malonsäure selbst das Anhydrid wegen seiner zu großen Zersetzlichkeit nicht isoliert werden konnte, so darf man doch annehmen, daß in dem gemischten Malonessigsäureanhydrid der Acetylrest sehr locker gebunden ist[1]), und daß sich in Wirklichkeit *Malonsäureanhydrid* mit dem Aceton kondensiert. Das dabei zuerst entstehende Anhydrid der β-Oxyisopropylmalonsäure lagert sich dann in den beständigeren β-Lactonring der Lactonsäure um:

[1]) Vgl. das aus Kohlensuboxyd und Essigsäure dargestellte Malonessigsäureanhydrid [O. Diels und Lalin, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3429 (1908)].

Digitized by Google



Dieser Übergang erinnert an die früher von Fichter und Hirsch[1]) nachgewiesene Umlagerung des β-Lactons der Dimethyläpfelsäure[2]) in ihr als γ-Lacton beständigeres Anhydrid:



Daß ein β-Lactonring mit zwei Carbonylgruppen unbeständiger ist als einer mit einem Carbonyl, entspricht der heutigen stereochemischen Anschauung, da durch jedes Carbonyl zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms aus ihrer Richtung abgelenkt werden, was zu einer Vergrößerung der Ringspannung beitragen kann. Außerdem wird beim Übergang des β-Oxy-isopropylmalonsäureanhydrids in die β-Lactonsäure das peralkylierte Kohlenstoffatom zum *Ringkohlenstoffatom*, was gleichfalls die durch die Umlagerung bewirkte Ringanordnung begünstigt. Tatsächlich sind auch die in dieser Mitteilung beschriebenen Ester der β-Lactonsäuren beständiger als die früher

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3270 (1900).

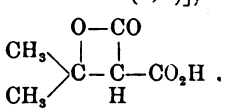
[2]) Die Versuche zur Darstellung von Estern dieser Lactonsäure, die sich der β-Lactonspaltung nicht mehr durch die Umlagerung in ein γ-Lacton entziehen können, sind in Angriff genommen. Es ist zu erwarten, daß sich bei der pyrogenen Zersetzung dieser Ester eine der „Ketonspaltung" entsprechende „Aldehydspaltung" wird nachweisen lassen.

Digitized by Google

untersuchten Dialkylmalonsäureanhydride.[1]) Hierfür spricht außer der schon erwähnten durch die Alkylierung noch verstärkten Beständigkeit des Methylesters der α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäure bei der Destillation auch die Tatsache, daß alle bisher dargestellten β-Lactonsäuren und ihre Ester monomolekular sind, während die Dialkylmalonsäureanhydride ihre Beständigkeit wohl zum großen Teil neben der Alkylierung dem Umstand verdanken, daß sie nach ihrem ganzen physikalischen Verhalten hochmolekular sind, wenn auch bisher die Bestimmung der Molekulargewichte wegen der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln noch nicht möglich gewesen ist.

Experimenteller Teil.

β-Oxyisopropylmalonlactonsäure [2-Methyl-3-methylsäure-butanolid(2,4)],



Die Ausbeute bei der Darstellung der Lactonsäure nach Meldrum[2]) kann durch Aufarbeiten der Mutterlaugen von 48 Proz. auf etwa 66 Proz. der Theorie erhöht werden. Da das Kondensationsprodukt in der Regel nicht von selbst krystallisiert, verschafft man sich durch Verdünnen einer Probe mit dem gleichen Volum Wasser, wobei beim Abkühlen und Reiben stets Kry-

[1]) Das reine Dimethylmalonsäureanhydrid [Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2208 (1908)] war nach vierjähriger Aufbewahrung unverändert. Das nach Einhorn dargestellte, eingeschmolzene Diäthylmalonsäureanhydrid hatte sich hingegen beim Aufbewahren zum großen Teil unter Schwarzfärbung zersetzt, die Röhren explodierten beim Öffnen sehr heftig infolge des entstandenen Gasdrucks. Vermutlich hat die Anwesenheit geringer Verunreinigungen (Pyridin) die Zersetzlichkeit des an sich schon unbeständigeren Diäthylmalonsäureanhydrids noch gesteigert.

[2]) Journ. chem. Soc. 93, 601 (1908).

Digitized by Google

stallisation eintritt, Impfkrystalle. In besserer Ausbeute (bis zu 87 Proz. der Theorie) erhält man die Lactonsäure durch Kondensation des im letzten Abschnitt beschriebenen Malonessigsäureanhydrids mit der berechneten Menge reinen Acetons bei Zimmertemperatur. Das Rohprodukt wird besser nicht mit Wasser gewaschen, sondern zur Reinigung aus heißem Benzol (statt Aceton) umkrystallisiert, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist.

Die reine Lactonsäure zersetzt sich zwischen 92° und 98° unter Gasentwicklung, von einem scharfen Schmelzpunkt (97° nach Meldrum) kann daher keine Rede sein. In gleicher Weise zersetzen sich die α-substituierten Derivate der Lactonsäure beim Erhitzen, während die entsprechenden Methylester viel beständiger sind und infolgedessen scharfe Schmelzpunkte besitzen.

Bei der Zersetzung entstehen nach Meldrum Kohlendioxyd und nichtflüchtige Zersetzungsprodukte. Diese Angaben sind zu ergänzen, da außerdem Aceton, Essigsäure und Kohlensuboxyd entweichen. Beim Erhitzen selbst sehr geringer Mengen (z. B. einer Schmelzpunktsprobe im Capillarrohr) über freier Flamme tritt sehr deutlich der intensive Geruch des Kohlensuboxyds auf. Zur Untersuchung der flüssigen Zersetzungsprodukte wurden 7,5 g Lactonsäure im langsamen Luftstrom mit freier Flamme in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage überdestilliert. Es wurden 3,5 g farbloses Destillat erhalten, das Kohlensuboxyd entwich mit Kohlendioxyd aus der Vorlage, der Destillationsrückstand bestand aus rotbraunen festen Polymerisationsprodukten des Kohlensuboxyds. Bei nochmaliger Destillation gingen 2,8 g des Destillats bei 55—100°, 0,7 g bei 100—120° über. Das erhaltene Gemisch von Aceton und Essigsäure wurde in Wasser gelöst und verbrauchte zur Neutralisation 16 ccm n-NaOH, was 1 g Essigsäure entspricht. Die Menge des entstandenen Acetons betrug also 2,5 g statt 2,9 g (86 Proz. der Theorie), es wurde im Destillat der neu-

Digitized by Google

tralisierten wäßrigen Lösung durch die Jodoformreaktion in ammoniakalischer Lösung[1]) nachgewiesen. Die Ausbeuten an Kohlensuboxyd wurden unter verschiedenen Versuchsbedingungen durch Einleiten der gasförmigen Reaktionsprodukte in ätherische Anilinlösung bestimmt. Das entstandene *Malonanilid* zeigte sofort den Schmelzpunkt 223° und wurde durch Mischprobe identifiziert.

2,6 g Lactonsäure wurden im langsamen Luftstrom auf 130 bis 150° Badtemperatur erhitzt. Ausbeute 0,03 g Malonanilid (0,6 Proz. der Theorie).

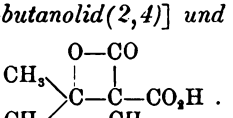
2,9 g Lactonsäure bei 20 mm Druck auf 95—100° erhitzt. Ausbeute 0,067 g Malonanilid (1,3 Proz. der Theorie.)

2,9 g Lactonsäure über freier Flamme im langsamen Luftstrom schnell destilliert. Ausbeute 0,13 g Malonanilid (2,6 Proz. der Theorie).

1,5 g Lactonsäure mit 2,5 g Phosphorpentoxyd über freier Flamme im langsamen Luftstrom schnell destilliert. Ausbeute 0,137 g Malonanilid (5,2 Proz. der Theorie).

Die Veresterung der Lactonsäure ist bisher nicht gelungen. Durch Methylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure wird der Lactonring bei Zimmertemperatur unter Bildung von Malonsäuredimethylester (Siedep.$_{721,5}$ 179,5°) aufgespalten. Aus dem Silbersalz der Lactonsäure und Methyljodid wird der nachfolgend beschriebene Methylester der α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäure erhalten.

α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäure [2,3-Dimethyl-3-methylsäure-butanolid(2,4)] und Methylester,



Aus Methylmalonsäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure wird nach dem im letzten Abschnitt beschriebenen Verfahren ein dickflüssiges Anhydrid erhalten. Dieses liefert beim mehrtägigen Stehen mit der berechneten Menge reinen Acetons die Lacton-

[1]) Gunning, Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 147 (1885).

Digitized by Google

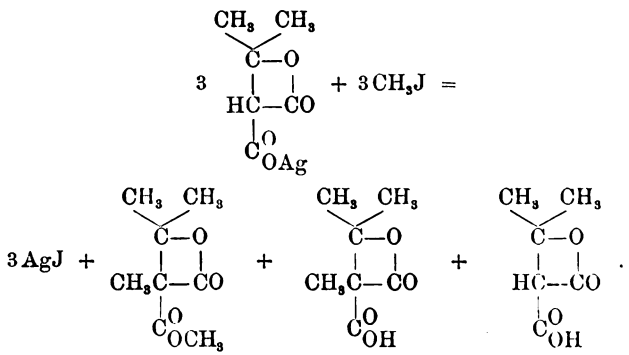
säure in einer Ausbeute von 80—85 Proz. der Theorie. Die Lactonsäure krystallisiert nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Zersetzungsp. 110—113°. Bei langsamer Krystallisation aus Essigester können große charakteristische Pyramiden erhalten werden.

0,1495 g gaben 0,2913 CO_2 und 0,0859 H_2O.
0,1597 g „ in 14,926 Benzol 0,354° Schmelzp.-Depression.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gef.
C	53,14	53,14
H	6,38	6,43
M	158,1	154,1

Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt wird außer Aceton, das als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 148,5 nachgewiesen wurde, reichlich Kohlendioxyd abgespalten. Das erwartete Methylketen wurde nicht erhalten, sondern nur dickflüssige höhersiedende Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

Die Veresterung der Lactonsäure konnte nicht durch Einwirkung von Methyljodid auf ihr Silbersalz bewirkt werden, da das Salz unbeständig ist und sich in kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzte. Der Ester entstand aber merkwürdigerweise durch Umsatz des Silbersalzes der β-Oxyisopropylmalonlactonsäure mit Methyljodid, der nach folgender Gleichung[1]) verlief:



[1]) Die Reaktion erinnert an den Umsatz von malonsaurem Silber und Methyljodid, bei welchem neben dem normalen Haupt-

Digitized by Google

Da das Silbersalz der Lactonsäure in Wasser ziemlich löslich ist und auch bei der Darstellung in wäßriger Lösung leicht Reduktion eintritt, erwies sich das folgende Verfahren als zweckmäßig: Aus der Lösung der Lactonsäure in heißem Benzol wird durch Einleiten von trocknem Ammoniak das Ammoniumsalz gefällt. 24 g des an der Luft getrockneten Salzes werden unter sehr gelindem Erwärmen[1]) in 100 ccm Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge (26 g) Silbernitrat gefällt. Da sich dieses nur schwer in Methylalkohol löst, kocht man es in fein gepulvertem Zustand so lange mit 13 ccm Amylalkohol bis unter Bildung von zwei Schichten vollkommene Verflüssigung eingetreten ist und gießt die so erhaltene Flüssigkeit heiß unter Umschütteln in die Lösung des Ammoniumsalzes, die dabei kräftig durchgerührt wird.

Das abgeschiedene Silbersalz wird nach dem Absaugen mit wenig Methylalkohol und dann mit Äther gewaschen. Es ist infolge der erwähnten Dissoziation des Ammoniumsalzes durch Silberoxyd schwach grau gefärbt. Der Silbergehalt wird infolgedessen um 1—2 Proz. zu hoch gefunden. Das Salz wird noch ätherfeucht in 100 ccm trocknem Äther suspendiert und nach Zusatz von 25 g Methyljodid 24 Stunden geschüttelt, die ersten Stunden unter Eiskühlung. Nach dem Abfiltrieren des Silberschlammes und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Gemisch der nach der obigen Gleichung entstandenen Reaktionsprodukte. Durch Ausziehen mit Petroläther kann der Ester abgetrennt werden, der aus der Petrolätherlösung beim Abkühlen mit Kältemischung krystallisiert. Das Säuregemisch kann durch fraktionierte

---

produkt Malonsäuredimethylester geringe Mengen Methylmalonsäuredimethylester erhalten wurden. [Herzig, Wenzel, Batscha, Monatsh. 24, 115 (1903).]

[1]) Die Ammoniumsalze organischer Säuren dissoziieren beim Lösen in Methylalkohol ziemlich stark. Beim Kochen der Lösungen entweicht viel Ammoniak.

Digitized by Google

Krystallisation aus Essigester in seine Komponenten zerlegt werden. Die beim langsamen Auskrystallisieren erhaltenen Nadeln und Rhomboeder[1]) der beiden Säuren können durch Auslesen und nochmalige Krystallisation leicht gereinigt werden, und wurden durch Mischprobe identifiziert. — Handelt es sich nur um die Darstellung des Esters, so kann man bequemer das Rohprodukt bei 80—90° unter 0,1 mm Druck destillieren bis kein Ester mehr übergeht und der Säurerückstand sich stark zu zersetzen beginnt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Petroläther, bequemer, aber unter Verlust, durch einmalige schnelle Destillation im Kohlendioxydstrom unter Atmosphärendruck, wobei die Verunreinigungen zerstört werden[2]), wird der Ester in reinem Zustand vom scharfen Schmelzp. 59,5° erhalten.

I. 6,860 mg gaben 14,085 CO_2 und 4,460 H_2O.
II. 6,123 mg „ 12,550 CO_2 „ 4,135 H_2O.[3])
0,1974 g in 11,521 g Benzol gaben 0,520° Schmp.-Depression.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	55,78	55,99	55,89
H	7,03	7,20	7,50
M	172,1	168,1	

Die Ausbeute an Rohester vom Schmelzp. 50—55° betrug 4,7 g. Beim zwei- bis dreitägigen Schütteln des abfiltrierten Silberschlammes mit der abdestillierten ätherischen Methyljodidlösung wurden weitere 1,8 g Rohester erhalten. Die Gesamtausbeute betrug daher 6,5 g

[1]) Beim Krystallisieren der sonst in Pyramiden krystallisierenden α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäure aus dem Säuregemisch treten einzelne Flächen zurück oder gar nicht mehr auf. Erst bei der zweiten Krystallisation werden Pyramiden erhalten.

[2]) Das durch partielle Ketonspaltung gebildete Dimethylketen wird sofort nach der Destillation durch Evakuieren entfernt, da es sich sonst polymerisiert und den Ester wieder verunreinigt.

[3]) Ausgeführt im Laboratorium von Dr. H. Weil in München.

Digitized by Google

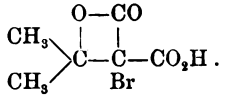
oder 75 Proz. der nach obiger Gleichung berechneten Ausbeute.

Der Ester destilliert unter 0,1 mm Druck vollkommen unzersetzt bei 71°, bei 723,4 mm unter teilweiser Zersetzung bei 213° (abgekürztes Th. i. D.). Das beim schnellen Destillieren unter Atmosphärendruck erhaltene Destillat ist durch das nach der Ketonspaltung entstandene Dimethylketen gelb gefärbt und erstarrt beim Abkühlen vollständig. Entfernt man das Dimethylketen und Aceton unmittelbar nach der Destillation durch Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe, so zeigt der farblose Ester sofort den scharfen Schmelzp. 59,5° der reinen Substanz (Mischprobe). Es ist demnach bei der Spaltung keine Spur des nach der Kohlensäurespaltung zu erwartenden α,β,β-Trimethyl-acrylsäuremethylesters gebildet worden. Zur Untersuchung des Umfanges der Zersetzung wurde 1 g Ester ziemlich langsam im Wasserstoffstrom destilliert. Das Dimethylketen wurde in eine zweite Vorlage mit ätherischer Anilinlösung übergetrieben, das Kohlendioxyd in einer Spiralwaschflasche mit titriertem Barytwasser aufgefangen. Im Kolben blieben 0,0685 g krystallisierender Destillationsrückstand, zum größten Teil unveränderter Ester, überdestilliert waren 0,6553 g reiner Ester, die Menge des erhaltenen Isobuttersäureanilids vom Schmelzpunkt und Mischprobe 104° betrug 0.116 g, vom Barytwasser waren 28,4 ccm $^n/_{10}$ durch die Kohlensäureabsorption verbraucht worden.

Aus den Daten geht hervor, daß sich bei der langsamen Destillation unter Atmosphärendruck etwa $^1/_4$ des Esters zersetzt hat, und daß die Ausbeute an nicht polymerisiertem Dimethylketen etwa 50 Proz. der dem zersetzten Ester entsprechenden Menge betrug. Das Aceton wurde durch Ausschütteln der ätherischen Anilinlösung mit wenig Wasser abgetrennt und durch die Jodoformreaktion in ammoniakalischer Lösung sowie als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 148,5° identifiziert.

Digitized by Google

α-Brom-β-oxyisopropylmalonlactonsäure [2-Methyl-3-brom-3-methylsäure-butanolid-(2,4)] und Methylester,



Zur Darstellung der Lactonsäure wird β-Oxyisopropylmalonlactonsäure unter guter Kühlung und kräftigem Rühren mit der Turbine in etwas weniger als die berechnete Menge 2n-Natronlauge eingetragen und nach Zusatz von Phenolphthalein genau neutralisiert. Man läßt alsdann die berechnete Brommenge in dem Maße zutropfen, daß die Temperatur nicht über + 5° steigt. Das Brom wird augenblicklich verbraucht, und es scheidet sich bald ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der abgesaugt, sogleich in warmem Benzol aufgenommen und so von der anhaftenden Natriumbromidlösung getrennt wird. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zutropfen von Brom bis zur Gelbfärbung noch geringe Mengen weniger reiner Substanz. Aus der Benzollösung krystallisiert die Lactonsäure beim Abkühlen in langen, weißen Nadeln vom unscharfen Zersetzungsp. 87—92°. Die Benzolmutterlaugen liefern beim Einengen im Vakuum und Zusatz von Ligroin weitere Krystallisationen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 Proz. der Theorie.

I. 0,1451 g gaben (nach Dennstedt) 0,1715 CO_2, 0,0435 H_2O und 0,0515 Br_2.
II. 0,2151 g verbrauchten 9,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
III. 0,1426 g gaben in 13,088 g Benzol 0,250° Schmp.-Depression.

	Ber. für $C_6H_7O_4Br$	Gef. I	II	III
C	32,29	32,23	—	—
H	3,16	3,35	—	—
Br	35,84	35,49	—	—
M	223,0	—	221,7	222,3

Beim Erhitzen der Lactonsäure auf 130° wurde unter lebhafter Zersetzung Aceton, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff abgespalten. Aus 6 g Säure wurde 1 g

Digitized by Google

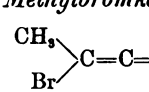
Aceton (64 Proz. der Theorie) vom Siedep. 57—58° erhalten.

Zur Darstellung des Methylesters verfährt man wie beim α-Methyl-β-oxyisopropylmalonsänremethylester angegeben. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes braucht man die Lactonsäure nicht zu isolieren, sondern kann direkt in die Benzollösung der Rohsäure Ammoniak einleiten. 75 g des Ammoniumsalzes brauchten zur Lösung bei gelinder Wärme 500 ccm Methylalkohol. Das Silbersalz wurde mit Äther, dann mit Benzol gewaschen. Die erhaltenen 104 g benzolfeuchten Silbersalzes wurden in 300 ccm Benzol suspendiert und nach Zusatz von 50 g Methyljodid 20 Stunden geschüttelt. Die Ausbeute an Rohester, der nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum krystallinisch erstarrt, betrug 67 Proz. der Theorie. Durch mehrfaches Krystallisieren aus trocknem Äther wird der Ester in farblosen Prismen vom scharfen Schmelzp. 87° erhalten. Zur Analyse wird er längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, da leicht Lösungsmittel zurückgehalten wird.

0,2948 g gaben 0,3846 CO_2 und 0,1041 H_2O.
0,1842 g „ in 11,274 g Benzol 0,365° Schmp.-Depression.

	Ber. für $C_7H_9O_4Br$	Gef.
C	35,44	35,58
H	3,83	3,95
M	237,0	228,3

Methylbromketen,



Die Zersetzung des α-Brom-β-oxyisopropylmalonlactonesters wird, um Nebenreaktionen möglichst zurückzudrängen, durch langsames Überdestillieren des Esters im Vakuum über eine schwach rotglühende Platinspirale vorgenommen.

4,5 g Ester wurden im Vakuum der Quecksilberluftpumpe im Laufe von $2^1/_4$ Stunden aus einem Bad von

Digitized by Google

95° destilliert, wobei infolge der Kohlendioxydentwicklung der Druck stieg, aber nicht über 5 mm. In der ersten mit Kältemischung gekühlten Vorlage blieb nur eine geringe Menge eines dicken Öles (Ketenpolymeres), in der zweiten auf — 80° gekühlten Vorlage verdichtete sich eine vermutlich durch freies Brom rötlichgelb gefärbte Ketenlösung in Aceton. Die Farbe verschwand bei — 80° allmählich beim Stehen, wobei eine geringe Menge eines an der Luft rauchenden Säurebromids gebildet wurde. Im Zersetzungskolben und an der Platinspirale blieben nur sehr geringe Mengen teerartiger Zersetzungsprodukte zurück.

Beim Versuch, die Acetonlösung des Ketens im Vakuum bei — 20° zu destillieren, ging nur eine sehr verdünnte farblose Lösung über, die Hauptmenge des Ketens blieb dabei hochmolekular als dicker gelber Sirup zurück. Dieser wurde durch längeres Erwärmen auf 50° im absoluten Vakuum von beigemengtem Säurebromid befreit und erstarrte zu einem schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen, kolophoniumartigen, bei 60—70° schmelzenden Harz, das analysiert wurde.

0,3045 g gaben 0,2962 CO_2 und 0,0602 H_2O.
0,2079 g „ 0,2890 AgBr.[1])
0,2049 g in 11,859 g Benzol gaben 0,085° Schmp.-Depression.

	Ber. für C_3H_3OBr	Gef.
C	26,68	26,53
H	2,24	2,21
Br	59,23	59,16
M_1	134,94	
M_3	1080	1037

Die Ausbeute an polymerem Keten betrug etwas mehr als 1 g. Die überdestillierte Acetonlösung färbte sich beim Stehen allmählich unter Polymerisation des Ketens dunkel. Beim Kochen der Acetonlösung mit Anilin wurde kein Anilid erhalten, ebensowenig bei einer zweiten Dar-

[1]) Die Brombestimmung wurde im Laboratorium von Dr. H. Weil in München ausgeführt.

Digitized by Google

stellung des Ketens, wobei die Ketendämpfe durch eine verdünnte Xylollösung von Anilin geleitet wurden. Das bei der Ketonspaltung entstandene Aceton wurde in einer Ausbeute von 75 Proz. der Theorie erhalten und durch den Siedep. 55—60° (Hauptmenge 57—58°) identifiziert. Das bei der Ketendarstellung als Nebenprodukt erhaltene Säurebromid reagierte unter Bildung von Anilinbromhydrat mit ätherischer Anilinlösung. Das erwartete α-Dibrompropionsäureanilid konnte jedoch bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Malonsäuren.

Wie im vorstehenden mehrfach erwähnt wurde, können die Malonsäure und die alkylierten Malonsäuren durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure in Anhydride verwandelt werden. Die fein zerriebenen Säuren wurden dazu in der vierfachen Gewichtsmenge des käuflichen Essigsäureanhydrids (Präparat von Kahlbaum: Anhydridgehalt 72,5 Proz.) suspendiert. Auf Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure (es genügen 0,4 Proz. des angewandten Essigsäureanhydrids) tritt unter starker Abkühlung nach kurzem Umschütteln vollständige Lösung ein. Nach zwölfstündigem Stehen wird die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid bei 30—40° (1—2 mm) abdestilliert, wobei in allen Fällen ein wenig gefärbtes, äußerst hygroskopisches Öl zurückbleibt. Zur Vervollkommnung des Umsatzes empfiehlt es sich, das Produkt nochmals mit der Hälfte des zuerst angewandten Essigsäureanhydrids 12 Stunden stehen zu lassen und dann in gleicher Weise abzudunsten.

Bei der Malonsäure konnte der Acetylrest des zunächst entstandenen gemischten Malonessigsäureanhydrids nicht ohne Zersetzung vollständig entfernt werden. Das Reaktionsprodukt hielt auf einen Malonsäurerest ungefähr einen Acetylrest zurück. Versuche, durch Lösen in

Digitized by Google

Chloroform und fraktioniertes Ausfällen mit Petroläther ein gemischtes Anhydrid in reinem Zustande zu isolieren, schlugen fehl.

Das sehr hygroskopische Anhydrid liefert beim Lösen in wenig Wasser unter starker Erhitzung Malonsäure und Essigsäure, beim Erwärmen auf dem Wasserbad entwickelt es Kohlensuboxyd. Bei einer Zersetzung im Vakuum bei 100° wurden 2 Proz. der Theorie Kohlensuboxyd als Malonanilid vom Schmelzp. 223° nachgewiesen. Mit Aceton entsteht, wie schon erwähnt wurde, in guter Ausbeute das Lacton der β-Oxyisopropylmalonsäure. Zur Erklärung der beiden letzten Reaktionen ist die Annahme des Malonsäureanhydrids als Zwischenprodukt zweckmäßig.

Bei der Dimethylmalonsäure konnte das Anhydrid leicht nachgewiesen werden. Das bei gleicher Behandlung der Säure mit Essigsäureanhydrid zurückbleibende Öl wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 40° (1—2 mm) allmählich breiig und schließlich fest, indem das als erstes Produkt anzunehmende gemischte Anhydrid den Acetylrest vollständig verliert. Das erhaltene Anhydrid wird ein zweites Mal mit Essigsäureanhydrid behandelt und nach dem Wiederabdunsten einen Tag lang auf 40 bis 60° (1—2 mm) erhitzt. Zur Entfernung der Schwefelsäure wird es mehrfach mit absolutem Methylalkohol und Äther ausgewaschen und durch längeres Erhitzen auf 60° (1—2 mm) getrocknet. Das so erhaltene fast weiße Produkt schmolz gegen 140° und wurde durch Mischprobe mit reinem Anhydrid sowie durch die Dimethylketenbildung bei der pyrogenen Zersetzung identifiziert. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 0,66 g Dimethylmalonsäure 0,547 g Anhydrid (96 Proz. d. Th).

In gleicher Weise wurde bei der Diäthylmalonsäure ein flüssiges Anhydrid erhalten. Dieses lieferte zwar bei gleicher Behandlung wie das Dimethylmalonsäureanhydrid kein festes Diäthylmalonsäureanhydrid, es zeigte aber dessen Reaktionen und wurde durch die Kohlen-

Digitized by Google

säurespaltung, wobei Diäthylketen erhalten wurde, charakterisiert. Die Darstellung und Untersuchung der Anhydride von anderen Malonsäuren ist im Gang.

Die *Oxalsäure* unterscheidet sich bei der Anwendung dieser Methode zur Darstellung ihres Anhydrids wieder sehr scharf von der Malonsäure und den alkylierten Malonsäuren. Auf Zusatz einer Spur Schwefelsäure zur Suspension der entwässerten Säure in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid findet bei Zimmertemperatur lebhafte Gasentwicklung statt, indem das vielleicht primär entstehende Anhydrid sofort die Kohlensäurespaltung in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd erleidet.

0,3006 g Oxalsäure (Gehalt 94,82 Proz.) gaben nach 12 Stunden 81 ccm CO bei 16,5° und 725 mm Druck.

Ber. CO bei 0° und 760 mm 70,9 ccm. Gef. 71,4 ccm.

Versuche zur Einführung von Selen in organische Verbindungen;

von *Emil Fromm* und *Karl Martin*.

[Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

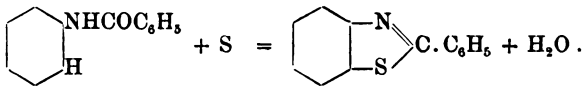
(Eingelaufen am 10. September 1913.)

Während Schwefel bei höheren Temperaturen auf Kohlenstoffdoppelbindungen leicht einwirkt[1]), ist dies anscheinend beim Selen nicht der Fall; denn weder beim dauernden Erhitzen mit Stilben noch mit Zimtsäureester gelang es ein Umsetzungsprodukt zu erhalten.

[1]) Baumann u. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1456 (1891); Baumann u. Klett, ebenda **24**, 311 (1891). A. Michael, ebenda **28**, 1636 (1895). H. Erdmann, diese Annalen **343**, 369 (1905).

Digitized by Google

Nach A. W. Hofmann setzt sich Schwefel beim Schmelzen mit Säureamiden der aromatischen Reihe unter Bildung von Thiazolen um[1]):

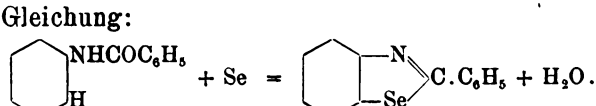


Hugo Bauer hat vor kurzem versucht diese Reaktion auf das Selen zu übertragen, er berichtet jedoch: „die Reaktion zwischen Benzanilid und Selen trat bei mehrstündigem Erhitzen bis zum Siedepunkt des Benzanilids ein.“[2]) Bauers Beobachtung beruht indessen auf einem Irrtum; denn wenn man Selen mit Benzanilid mehrere Stunden lang über freier Flamme im lebhaften Sieden erhält, so bilden sich Wasserdämpfe, mit denen etwas Anilin und Benzoesäure entweichen. Beim Erkalten des Reaktionsproduktes erhält man einen schwarzen Kristallkuchen, welchem kochende, konz. Salzsäure die gesuchte Base entzieht, die aus der salzsauren Lösung mit Soda gefällt und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 117° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 15—20 Proz der theoretischen.

0,2070 g gaben 0,4598 CO_2 und 0,0660 H_2O.
0,1834 g „ 0,0566 Se.
0,2418 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_9SeN$	Gef.
C	60,46	60,58
H	3,49	3,56
Se	30,62	30,86
N	5,43	5,49

Das *Phenylbenzoselenazol* entsteht demnach auch nach der Gleichung:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 2359 (1879); **13**, 1223 (1880); **20**, 2259 (1887).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 92 (1913).

Digitized by Google

Hugo Bauer[1]) hat denselben Stoff aus dem o-Aminoselenmercaptan durch Benzoylchlorid erhalten und gibt für ihn den gleichen Schmelzpunkt an. Während das entsprechende Thiazol beim Schmelzen mit Ätzkali leicht zum Aminophenylmercaptan aufgespalten wird, ist diese Spaltung bei dem Selenazol bisher noch nicht gelungen.

Phenylbenzoselenazoltetrajodid.

Das Phenylbenzoselenazol addiert 4 At. Halogen. Man kocht das Selenazol mit der berechneten Menge Jod in möglichst wenig Chloroform 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Beim Erkalten scheiden sich grünschwarze, metallisch glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 84° ab. Mit Alkalien, Soda und Jodkalium spaltet das Tetrajodid bereits in der Kälte Jod ab, die Abspaltung wird beim Erwärmen mit den Alkalien und beim Zusatz von Thiosulfat zu der Jodkaliumlösung quantitativ. So konnte das Jod des Tetrajodides mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmt werden.

0,2832 g verbrauchten 14,84 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung.

	Ber. für $C_{13}H_9NJ_4Se$	Gef.
J	66,30	66,53

Phenylbenzoselenazoltetrabromid.

Durch Zusatz von Brom zu einer konz. Lösung des Selenazols in Chloroform bei Eiskühlung gewonnen, ziegelrotes, ziemlich beständiges Pulver vom Schmelzpunkt 134°. Das Bromid gibt sein Brom in der Kälte quantitativ an Sodalösung ab.

0,6208 g gaben 0,8026 AgBr.

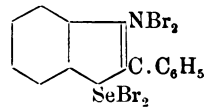
	Ber. für $C_{13}H_9SeNBr_4$	Gef.
Br	55,33	55,02

Die leichte Abspaltbarkeit der vier Halogenatome beweist, daß dieselben nicht an Kohlenstoff, sondern an

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Stickstoff und Selen gekettet sind. Dem Tetrabromid kommt also die Formel zu:



Es ist bei den Spaltungen nicht geglückt, ein den Tetrahalogeniden entsprechendes Dioxyd zu erhalten, da sich immer das Ausgangsmaterial zurückbildete.

Ebenso wie sich die Diazogruppe durch den Rhodanrest ersetzen läßt[1]), ist sie auch durch den Selencyanrest ersetzbar. Die Reaktion verläuft freiwillig ohne Anwendung von Kupfer und wird im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit verwendet. Auch Hugo Bauer hat neulich von dieser Methode mit Erfolg[2]) Gebrauch gemacht. In einer anderen Art hat Jackson das Selencyankalium zur Einführung des Selens in organische Stoffe verwendet, indem er aliphatisch gebundenes Chlor gegen den Selencyanrest austauscht. Er hat so[3]) Benzylselencyanid und ein Nitrobenzylselencyanid hergestellt, welches bei 71° schmilzt und nach seiner Synthese als ein *p-Nitrobenzylselencyanid* anzusprechen ist. Durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Selencyankalium und o-Nitrobenzylchlorid in kochender alkoholischer Lösung erhält man entsprechend *o-Nitrobenzylselencyanid*, große, hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 77° aus Alkohol oder Eisessig, welche sich bei 215° explosionsartig zersetzen.

0,1990 g gaben 0,0652 Se.

	Ber. für $C_8H_6N_2O_2Se$	Gef.
Se	32,78	32,76

[1]) Gattermann und Hausknecht, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 738 (1890).

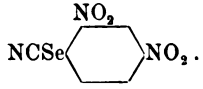
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 92 (1913).

[3]) Diese Annalen **179**, 15 (1875).

Digitized by Google

Von starken Säuren wird das Nitrobenzylselencyanid nicht verändert, Alkalien lösen es mit rotbrauner Farbe unter Entwicklung eines Cyangeruches. Diese Lösung enthält das *o-Nitrobenzylselenmercaptan*, denn sie liefert unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes das bereits von Price und Jones beschriebene[1]) o-Nitrobenzyldiselenid, Schmelzp. 103°.

o- und p-Nitrochlorbenzol setzen sich auch bei mehrstündigem Kochen mit Selencyankalium nicht um, beim Kochen von Selencyankalium mit Chlor-2,4-dinitrobenzol in konz. alkoholischer Lösung bildet sich dagegen in rasch verlaufender Reaktion *2,4-Dinitrophenylselencyanid*:



hellgelbe, glasige Krystalle aus Alkohol oder Eisessig, Schmelzp. 163°.

0,1982 g gaben 0,2228 CO_2 und 0,0234 H_2O.
0,2242 g „ 0,0650 Se.
0,1892 g gaben 27,4 ccm Stickgas bei 28° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_3N_3O_4Se$	Gef.
C	30,88	30,66
H	1,10	1,32
Se	29,04	28,99
N	15,44	15,49

Das entsprechende 2,4-Dinitrophenylrhodanid haben Austen und Smith[2]) auf dem analogen Wege dargestellt.

Das Dinitrophenylselencyanid ist so beständig gegen starke Säuren, daß man es aus konz. Salpetersäure bequem umkrystallisieren kann; nur konz. Schwefelsäure zerstört es unter Abscheidung von Selen. Kocht man aber das Dinitroderivat mit Soda oder Natronlauge, so erhält man eine braunrote Lösung, welche das *2,4-Dinitroselenmercaptid* enthält. Die Lösung wird allmählich

[1]) Journ. chem. Soc. **95**, 1736 (1909).
[2]) Am. chem. Journ. **8**, 90 (1886).

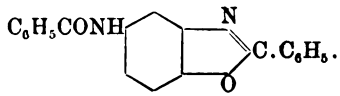
Digitized by Google

unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, rascher beim Durchleiten von Luft trüb und scheidet *2,4-Dinitrodiphenyldiselenid*, $(NO_2)_2C_6H_3Se_2C_6H_3(NO_2)_2$, ab, gelbe, seidenglänzende Flitter aus Nitrobenzol, fast unlöslich in den meisten Mitteln, Schmelzp. 264—265°.

0,1514 g gaben 0,0486 Se.
0,1460 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 26° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_6N_4O_8Se_2$	Gef.
Se	32,11	32,10
N	11,38	11,46

In der Absicht, das Diaminoselenmercaptan zu erhalten, wurde die alkalische Lösung des Dinitrophenylselenmercaptids mit Hydrosulfit behandelt, bis die Lösung farblos geworden war. Man schüttelte die hydrosulfithaltige Lösung mit Benzoylchlorid zur Isolierung des Diamins und erhielt dabei eine schwer lösliche Verbindung, Nadeln aus Nitrobenzol, Schmelzp. 236°. Eine nähere Untersuchung zeigt indessen, daß der neue Stoff selenfrei ist. Seine Zusammensetzung entspricht der eines bisher nicht bekannten *Benzamidophenylbenzoxazols:*



0,1518 g gaben 0,4234 CO_2 und 0,0514 H_2O.
0,1845 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_2$	Gef.
C	76,43	76,07
H	4,46	3,79
N	8,92	9,25

Price und Jones[1]) haben aus Kaliumselenosulfat und Benzylchlorid das Kaliumbenzylselenosulfat $C_6H_5.CH_2.Se.SO_3K$ erhalten. Diese Reaktion eignet sich bei kleinen Abänderungen gut zur Gewinnung der Benzyl-

[1]) Journ. chem. Soc. 95, 1729 (1909).

Digitized by Google

selenide. Macht man nämlich die Lösung von Kaliumselenosulfat schwach alkalisch, so liefert sie beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzylchlorid in der Kälte bereits *Benzyldiselenid* in guter Ausbeute und von dem von Jackson[1]) angegebenen Schmelzp. 90°. Läßt man dagegen zu einer siedenden, alkoholischen Lösung von Benzylchlorid langsam eine Lösung von Kaliumselensulfat hinzutropfen, so bildet sich in der Hauptsache *Benzylselenid*, welches den Angaben von Jackson[2]) entsprechend bei 45,5° schmilzt.

0,1705 g gaben 0,0518 g Se.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Se$	Gef.
Se	30,27	30,36

Selen löst sich in Alkalisulfiten nicht eben leicht auf, die Lösung geht merklich erst in der Siedehitze vor sich, bei einer Temperatur, bei welcher sich das bereits entstandene Selenosulfat bereits wieder zu zersetzen anfängt. Es gelingt daher nie, die berechnete Menge von Selen in den Alkalisulfiten aufzulösen.

Viel reichlicher als in den Sulfiten löst sich dagegen das Selen in Schwefelnatrium und in Ätzalkalien auf. Welche Verbindungen dabei auch entstehen mögen, sie setzen sich jedenfalls leicht mit Benzylchlorid unter Bildung von *Benzyldiselenid* um. Man braucht eine braunrote Lösung von Selen in Schwefelnatrium oder Natronlauge nur mit der berechneten Menge Benzylchlorid in der Kälte auf der Schüttelmaschine einige Stunden zu schütteln, um fast reines Diselenid in sehr guter Ausbeute zu erhalten. Dies dürfte die bequemste und beste Darstellungsmethode für das Diselenid sein.

0,1556 g gaben 0,0720 Se.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Se_2$	Gef.
Se	46,47	46,27

[1]) Diese Annalen 179, 1 (1875).
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Wie früher gezeigt worden ist[1]), lagert Benzyldisulfid Halogen an die Schwefelatome an, z. B.:

$$C_7H_7.S.S.C_7H_7 + 2Br_2 = C_7H_7.SBr_2.SBr_2.C_7H_7.$$

Das Benzyldiselenid ist, wie sich aus dem folgenden ergibt, der gleichen Reaktion fähig. Kocht man Benzyldiselenid mit der berechneten Menge Jod in wenig Chloroform mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß, so scheiden sich beim Erkalten dunkelgrüne, metallisch glänzende Krystalle von *Benzyldiselenidtetrajodid* aus. Sie werden durch Waschen mit Äther gereinigt, schmelzen bei 98° und zersetzen sich bereits langsam bei Zimmertemperatur unter Entwicklung eines stechenden Geruches nach Benzyljodid. Zum Zwecke der Jodbestimmung wird das Tetrajodid in Eisessiglösung mit Silberacetat umgesetzt.

0,4590 g gaben 0,5062 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Se_2J_4$	Gef.
J	59,89	59,61

Vereinigt man bei guter Kühlung konz. Chloroformlösungen von Benzyldiselenid und von Brom, so scheidet sich *Benzyldiselenidtetrabromid* als rotes Pulver, Schmelzpunkt 137°, aus.

0,3414 g gaben 0,3868 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Se_2Br_4$	Gef.
Br	48,46	48,21

Die Benzyldisulfidtetrahalogenide geben ihr Halogen an Silberoxyd oder Silberacetat ab und verwandeln sich in Benzyldisulfoxyd.[2]) Auch die Benzyldiselenidtetrahalogenide setzen sich mit Silberacetat um. Dabei erhält man aber weder das noch nicht bekannte Diselenoxyd noch auch nur Benzyldiselenid zurück. Bei der Reaktion muß wohl eine tiefgehende Zersetzung der

[1]) Diese Annalen **396**, 87 (1912).
[2]) Diese Annalen **396**, 87 (1913).

Digitized by Google

Substanz eintreten. Auch mit Wasserstoffsuperoxyd ist es nicht gelungen das Diselenoxyd zu erhalten.

Benzyldisulfid wird durch Alkalien, am besten durch Natriumäthylat gespalten und gelöst. Die Lösung enthält in der Hauptsache Benzylmercaptid.[1]) Wenn Benzyldiselenid einer ähnlichen Reaktion unterlag, so war dies der bequemste Weg um zu einer Lösung von *Benzylselenmercaptid* und von dieser aus zu den Selenoäthern zu gelangen. Die Methode erwies sich in der Tat als brauchbar. Man kocht zwei Äquivalente Natriumäthylat und ein Äquivalent Benzyldiselenid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bis die Lösung die tief rotbraune Farbe des Selenmercaptides angenommen hat. Gibt man zu dieser Lösung tropfenweise Benzylchlorid, so entfärbt sie sich allmählich unter heftigem Aufsieden und Ausscheidung von Kochsalz. Man kocht zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit und unterwirft dann das Reaktionsprodukt der Dampfdestillation. Die Verunreinigungen gehen in das Destillat über, während im Rückstand eine ölige Masse bleibt, welche beim Abkühlen erstarrt und fast reines *Benzylselenid* darstellt. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält so die von Jackson beschriebenen schwachgelben Nadeln, Schmelzpunkt 45,5°.

0,1894 g gaben 0,4468 CO_2 und 0,0958 H_2O.
0,2374 g „ 0,0718 Se.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Se$	Gef.
C	64,37	64,34
H	5,36	5,66
Se	30,27	30,24

Dies dürfte jetzt die beste Methode zur Darstellung von Benzylselenid sein. Verwendet man zur Umsetzung mit dem Selenmercaptid statt Benzylchlorid Methyljodid

---

[1]) Journ. chem Soc. 97—98, 1175 (1910) und diese Annalen 394, 338 (1912).

Digitized by Google

und Äthyljodid, so entstehen die äußerst widerlich riechenden *Methyl-* und *Äthylbenzylselenide*, nimmt man Äthylenbromid, so erhält man leicht *Dibenzylselenoäthan*, $C_7H_7.Se.CH_2.CH_2.Se.C_7H_7$, hellgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 68—69°.

0,2112 g gaben 0,4042 CO_2 und 0,0914 H_2O.
0,1874 g „ 0,0802 Se.

	Ber. für $C_{16}H_{16}Se_2$	Gef.
C	52,18	52,19
H	4,84	4,89
Se	42,94	42,80

Wie das Benzylsulfid addiert auch das Benzylselenid Halogen. Erhitzt man Benzylselenid in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Jod auf dem Wasserbade, so scheiden sich schon in der Wärme kleine dunkle Krystalle von grünmetallischem Glanze ab. Aus der langsam verdunstenden Mutterlauge erhält man dunkelviolette, große, durchsichtige Krystalle derselben Substanz, des *Benzylseleniddijodids*, Schmelzp. 97°.

0,2070 g gaben 0,1882 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}SeJ_2$	Gef.
J	49,31	49,14

Benzylseleniddibromid, rotes Pulver, Schmelzp. 84°, wird ebenso, nur unter Eiskühlung dargestellt:

0,4962 g gaben 0,4386 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{14}SeBr_2$	Gef.
Br	37,99	37,62

Die Benzylseleniddihalogenide sind etwas beständiger als die Benzyldiselenidtetrahalogenide, immerhin zerfallen auch sie mit Alkalien, Silberoxyd oder Silberacetat unter Abspaltung des Halogens. Aus diesen Spaltungsprodukten ist es aber in keinem Falle gelungen das bisher noch nicht bekannte Benzylselenoxyd oder auch nur Benzylselenid zu gewinnen. Augenscheinlich wird die Substanz bei der Abspaltung des Halogens sehr weitgehend zersetzt.

Das so vergeblich gesuchte Benzylselenoxyd schien auf einem anderen Wege leicht zugänglich zu sein.

Digitized by Google

Benzylsulfid wird nach Maercker[1]) durch Salpetersäure (D. 1,3) in Benzylsulfoxyd(nitrat) verwandelt. Nun liegt eine Beobachtung von Jackson vor, nach welcher Benzylselenid durch Salpetersäure in eine Verbindung vom Schmelzp. 88° verwandelt wird, welche er Benzylselenidnitrat genannt, aber nicht analysiert hat. Es lage nahe, dies Nitrat für das des Benzylselenoxyds zu halten und zu versuchen, das letztere selbst daraus zu gewinnen. Das von Jackson[2]) beschriebene Nitrat erhält man am besten, wenn man Benzylselenid mit Salpetersäure (D. 1,3) verreibt, mehrere Stunden stehen läßt, mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Das Reaktionsprodukt kann aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert, aber auch durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther rein erhalten werden. Die langen Nadeln zersetzen sich bei langsamem Erhitzen bei etwa 80°, bei raschem Erhitzen ziemlich scharf bei 102—103°. Der Versuch erbringt also eine Bestätigung der Angaben Jacksons, die Analyse zeigt indessen, daß der Stoff nicht als Benzylselenidnitrat sondern als *Tribenzylselenoniumnitrat*, $(C_7H_7)_3Se.NO_3$, aufzufassen ist:

0,2425 g gaben 0,5388 CO_2 und 0,1124 H_2O.
0,1996 g „ 0,0380 Se.
0,3942 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 23° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{21}SeNO_3$	Gef.
C	60,86	60,60
H	5,07	5,19
Se	19,08	19,04
N	3,38	3,40

Über eine sehr ähnlich verlaufende Reaktion bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylsulfids berichten Fichter und Sjoestedt.[3]) Sie erhalten bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylsulfids in Gegenwart von konz. Schwefelsäure als Endprodukt Tribenzyl-

[1]) Diese Annalen **196**, 89 (1879).
[2]) Diese Annalen **179**, 89 (1875).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3422 (1910).

Digitized by Google

sulfoniumsulfat. Sie nehmen an, daß bei der Oxydation ein Teil des Benzylsulfids unter Bildung von Benzylalkohol und Benzylsulfosäure zerstört wird:

$$C_6H_5CH_2.S.CH_2C_6H_5 + 3O + H_2O = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5CH_2SO_3H.$$

Der durch die Oxydation gebildete Benzylalkohol vereinigt sich nun bei Gegenwart von Eisessig und konz. Schwefelsäure mit unangegriffenem Benzylsulfid zu Tribenzylsulfoniumsulfat:

$$C_6H_5CH_2.S.CH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2OH + H_2SO_4 = (C_6H_5.CH_2)_3S.SO_4H + H_2O.$$

Für die Berechtigung dieser Annahme gelingt es ihnen, den Beweis zu erbringen, indem sie aus Benzylsulfid und Benzylalkohol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Benzylsulfoniumsulfat erhalten.

Man darf wohl einen ähnlichen Verlauf der Bildung des Tribenzylselenoniumnitrats bei der Oxydation des Benzylselenids mit Salpetersäure annehmen. Es gelang indessen nicht, aus Benzylalkohol und Benzylselenid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Tribenzylselenoniumsulfat zu erhalten. Denn beim gelinden Erwärmen von Benzylselenid mit konz. Schwefelsäure zersetzte sich dieses auch in Gegenwart von Benzylalkohol unter Abscheidung von Selen.

Schon Jackson hat beobachtet, daß sein Nitrat durch Salzsäure in ein schwerlösliches Chlorid verwandelt wird. Dasselbe entsteht leicht, wenn in eine alkoholische Lösung des Nitrats unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet wird und ist natürlich das entsprechende *Tribenzylselenoniumchlorid*, weiße, glänzende Nadeln, Schmelzp. 92°, welche sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Selen zersetzen.

0,2120 g gaben 0,0798 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{21}SeCl$	Gef.
Cl	9,16	9,31

Digitized by Google

Untersuchungen über die Anthocyane;

von *Richard Willstätter.*

I. Über den Farbstoff der Kornblume;

von *Richard Willstätter* und *Arthur E. Everest.*

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 11. September 1913.)

Theoretischer Teil.

Zur Geschichte.

Zum erstenmal hat F. S. Morot[1]) im Jahre 1849 den Farbstoff der Kornblume zu isolieren versucht, indem er einen wäßrigen Auszug der frischen Blüten mit Alkohol fällte. Er erhielt den sehr leicht zersetzlichen Farbstoff nur ganz unrein und betrachtete ihn als stickstoffhaltig. Bald nachher untersuchten E. Frémy und S. Cloëz[2]) das Anthocyan der Kornblume, des Veilchens und der Schwertlilie, das sie als Cyanin bezeichneten. Sie extrahierten die Blüten mit siedendem Alkohol und bemerkten, daß die blaue Farbe der Flüssigkeit, nach ihrer Annahme infolge von Reduktion, bald verschwinde, daß sie aber nach nicht zu langer Berührung mit dem Alkohol beim Eindampfen wiederkehre. Durch Fällen mit Bleiacetat und Zerlegung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhielten sie bläuliche Flocken einer nicht krystallisierbaren Substanz, die sie nicht analysiert haben. Zu reineren Präparaten des Pigments sind auch Frémy und Cloëz nicht gelangt. In dem Farbstoff der Rose, Paeonie, Dahlie und anderer Blüten vermuteten diese Forscher dasselbe Cyanin.

[1]) Ann. d. sciences nat. [3] **13**, 160 (1849—1850).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **62**, 269 (1854).

Digitized by Google

Sechzig Jahre sind vergangen, in denen die chemische Untersuchung des Farbstoffs blauer Blüten keinen Fortschritt gemacht hat und auch die Literatur über die roten Blütenfarbstoffe sehr arm geblieben ist. Es scheint, daß die große Zersetzlichkeit des Anthocyans von seiner Untersuchung abgeschreckt hat.

In der jüngsten Zeit hat aber eine mikroskopische Untersuchung des Botanikers H. Molisch[1]) wertvolle Anregungen für die Bearbeitung dieses Gebietes gegeben. Molisch hat nämlich in Blüten und roten Blättern bei einer beträchtlichen Anzahl von Pflanzen beobachtet, daß das Anthocyan „nicht bloß im Zellsaft gelöst, sondern auch in fester Form ausgeschieden vorkommt, entweder krystallisiert oder in amorph erscheinenden Ballen". Bei einigen Pflanzen ist es Molisch gelungen. auch außerhalb der Zellen mikroskopische Krystallisationen des Anthocyans abzuscheiden: ein Blumenblatt wurde mit Wasser oder Essigsäure zerdrückt und die Lösung unter dem Deckglas verdunstet. Bei dem Versuche mit frischen Pelargonien- und Rosenblüten traten unter dem Rande des Deckgläschens rote Krystalle auf. Molisch bespricht die Literatur über die Anthocyane und hält diese Pigmente für eine Gruppe von mehreren verschiedenen, wahrscheinlich verwandten Verbindungen; gewisse Anthocyane scheinen ihm zu den stickstofffreien Glucosiden zu zählen.

Unter dem Einfluß dieser Arbeit hat V. Grafe[2]) im Wiener pflanzenphysiologischen Institut eine eingehende Untersuchung über die roten Anthocyane der Malve (Stockrose, Althaea rosea) und der Pelargonie (Pelargonium zonale) ausgeführt. Nach erfolglosen Versuchen mit dem Farbstoff des Rotkrauts und mit dem Anthocyan der Rose arbeitete Grafe über den Malvenfarbstoff, den schon eine frühere Untersuchung von

[1]) Botan. Zeitung **63**, 145 (1905).

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl. **115**, 975 (1906); **118**, 1033 (1909); **120**, 765 (1911).

Digitized by Google

R. Glan[1]) nicht ganz ohne Erfolg behandelt hatte. Nach Grafe soll das Anthocyan der Stockrose aus einem Glucosid von der Formel $C_{20}H_{30}O_{13}$ und einer zuckerfreien Verbindung von der Formel $C_{14}H_{16}O_6$ bestehen. Indessen erkennt man leicht nach einer im folgenden beschriebenen Reaktion, daß die Blüte von Althaea den Farbstoff in seiner ganzen Menge als Glucosid enthält.

Eine folgende Untersuchung von Grafe behandelt das Pelargonienanthocyan, das Grafe auf verschiedene Arten, namentlich durch eine Übertragung des Verfahrens von Molisch in den präparativen Maßstab darstellt. Auch hier erhält und beschreibt Grafe zwei Farbstoffe, einen krystallisierten zuckerfreien von der Formel $C_{18}H_{26}O_{13}$ und ein amorphes Glucosid von der Zusammensetzung $C_{24}H_{44}O_{20}$. Aber wieder ist Grafe im Irrtum. In Wirklichkeit enthält die Pelargonienblüte das Pigment ausschließlich in der Form von Glucosid und gerade die von Grafe als zuckerfrei betrachtete Verbindung ist zufolge unserer Nachprüfung ein Glucosid, obwohl sie nach Grafe aus amorphem Glucosid nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{44}O_{20} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + (C_{18}H_{34}O_{15})$$
$$(C_{18}H_{34}O_{15}) - 4H_2O + O_2 = C_{18}H_{26}O_{13}$$

hervorgegangen sein soll. Die krystallisierte Verbindung soll nach Grafe 2 Mole Krystalleisessig enthalten, aber sie ist richtiger als essigsaueres Salz zu interpretieren. Wir werden auf die Ergebnisse von Grafe später mit genaueren Angaben zurückkommen.

Auch dieser Arbeit von Grafe über den Pelargonienfarbstoff ist eine Untersuchung vorangegangen, die A. B. Griffiths[2]) im Jahre 1903, also noch vor der Mitteilung von Molisch, veröffentlicht hatte. Griffiths gewann aus der Geranienblüte durch Ausziehen mit 90 prozentigem Alkohol den Farbstoff; durch Verdampfen des Extraktes, Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem

[1]) Dissertation, Erlangen 1892.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3959 (1903).

Digitized by Google

Alkohol und erneutes Abdampfen beendete er die Isolierung. Der krystallinische Rückstand entsprach der Formel $C_{15}H_{10}O_6$. Auch die Pigmente von Helianthus und Verbena erwähnt Griffiths; sie enthielten Stickstoff und Schwefel, waren also gewiß sehr unrein.

Auf die Frage der Glucosidnatur der Anthocyane bezieht sich eine gründlichere Arbeit, in welcher R. Heise[1]) schon vor diesen Studien über die Blütenfarbstoffe die Pigmente des Rotweins und besonders die der Heidelbeere untersucht hat, allerdings ohne abschließende Ergebnisse hinsichtlich der Zusammensetzung der Farbstoffe.

In der Heidelbeere finden sich nach Heise zwei rote Farbstoffe, die in amorphem Zustand beschrieben werden. Den in größerer Menge vorkommenden betrachtet Heise als ein Glucosid von der Formel $C_{20}H_{24}O_{12}$; er gibt bei der Spaltung mit Säure den zweiten Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_7$, der auch in der Beere neben dem Glucoside auftreten soll. Diesen zuckerfreien Farbstoff stellt Heise nach seiner Löslichkeit, seinem Verhalten gegen Salzsäure und gegen schmelzendes Ätzkali zu den als „Phlobaphene" bezeichneten rotbraunen Rindenfarbstoffen.

Die Angaben über das Vorkommen der beiden Pigmente in der Beere müssen richtiggestellt werden, wie oben die Mitteilungen über zuckerhaltiges und zuckerfreies Anthocyan aus Blüten. Die Heidelbeere enthält den Farbstoff nur als Glucosid und dieses ist noch nicht in reinem Zustand bekannt.

Auch über die Anthocyane der Blätter sind nur wenige vorläufige Ermittlungen bekannt geworden. R. Combes[2]) gibt an, daß er aus dem herbstlichen Laub von Ampelopsis hederacea eine in roten Nädelchen krystallisierende, aus den noch grünen Blättern eine hellbraune Substanz

---

[1]) Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **5**, 618 (1889) und **9**, 478 (1894).

[2]) Compt. rend. **150**, 1186 (1910) und **153**, 886 (1911),

Digitized by Google

isoliert habe, ohne Mitteilungen über sein Verfahren und über die Zusammensetzung der Produkte zu machen.

Während nach den Anschauungen von Combes die Anthocyane nicht durch eine einfache Oxydation aus zuvor in den Blättern vorhandenen farblosen Verbindungen hervorgehen, entwickelt M. Wheldale[1]) in gründlichen Untersuchungen die entgegengesetzte Auffassung, nach welcher die Anthocyane Oxydationsprodukte von Leukoverbindungen wären, welch letztere in der Pflanze als Glucoside vorkämen und bei der Farbstoffbildung in Zucker und Chromogene zerfielen.

Zur Beschreibung des Anthocyans der Kornblume.

Wir haben eine Anzahl von Anthocyanen vergleichend betrachtet und zuerst das der Kornblume wegen seiner schönen, ziemlich rein blauen Farbe und wegen seines merkwürdigen Verhaltens eingehender zu untersuchen begonnen. Der Farbstoff ist schwer zu isolieren und unbeständig; er ist bisher selbst unter dem Mikroskop noch nicht in krystallinischem Zustand beobachtet worden.

Die Kornblume enthält in ihren Randblüten hauptsächlich blauen Farbstoff; in den Scheibenblütchen fast nur eine violette Form derselben, nicht rein, sondern bald mehr rotviolett, bald blauviolett. Die Farbe der inneren Kronenblätter vertieft sich von einem hellen Rotviolett zu Violett und an den Spitzen bis zu Violettblau.

Um diese Erscheinungen hervorzurufen, bedarf es in der Kornblume nur eines einzigen Farbstoffes, der in der Blüte in verschiedenen Zuständen vorkommt.

Neben der blauen und der violetten Modifikation gibt es noch eine farblose, die auch in der Blüte aufzutreten scheint, und ferner eine rote Form, die seltener, unter besonderen Wachstumsbedingungen, in der Kornblume angetroffen wird.

Die blaue Modifikation ist das Kaliumsalz einer Säure.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. B. 81, 44 (1909); Proc. of the Cambridge Phil. Soc. XV, II (1909); Journ. of Genetics 1911, I, 133.

Digitized by Google

Die violette Modifikation ist die freie Säure. Für diese soll der alte Name Cyanin angewandt werden.

Die rote Modifikation ist eine Verbindung des Cyanins, nämlich ein Oxoniumsalz, mit irgendeiner Pflanzensäure, die bei der Darstellung für die Analyse zweckmäßig durch Salzsäure ersetzt wird.

Das Cyanin isomerisiert sich zu einer farblosen Modifikation, welche gleichfalls sauer ist und farblose Alkalisalze bildet. Daher entsteht ein farbloses Derivat auch aus dem blauen Farbstoff.

Die Kornblume bietet, so wie sie vorkommt und bis jetzt gezüchtet wird, eine viel weniger veränderliche Erscheinung als zahlreiche andere Blüten. Aber schon ihr genauer beschriebenes Beispiel zeigt, mit welchen chemischen Mitteln die Variationen der Blütenfarben zustande kommen. Es handelt sich allgemein im wesentlichen um drei Verbindungsformen: die rote bei Anwesenheit überschüssiger Säure im Zellsaft, welche mit der Sauerstoffbase ein Salz bildet; die violette, d. i. die Farbsäure in freier Form; die blaue, d. i. ein Alkalisalz, auftretend in hinlänglich alkalischem Zellsaft.

Das Anthocyan der Kornblume wird von Wasser extrahiert; die tiefblaue Lösung entfärbt sich rasch. Diese Veränderung beruht nicht auf einer Zersetzung, auch nicht, wie früher Frémy und Cloëz und noch in jüngster Zeit P. Q. Keegan[1]) angenommen haben, auf einer Reduktion des Farbstoffs. Beim Ansäuern wird die farblos gewordene Lösung auch nach langem Stehen ebenso rot wie die blaue.

Auch die rote Modifikation entfärbt sich, aber nur beim Fehlen von überschüssiger Säure, in verdünnter wäßriger oder alkoholischer Lösung.

Beim Abstumpfen mit Calciumcarbonat wird die sauere Cyaninlösung rein violett; die violette Flüssigkeit erleidet gleichfalls rasch Umwandlung in den farblosen Zustand.

---

[1]) Chem. News **107**, 181 (1913).

Digitized by Google

Beim Abdampfen oder starken Einengen der farblosen Lösung kehrt die ursprüngliche Farbe, die blaue, rote oder violette, zurück.

Bei der Neutralisation mit Soda schlägt die frische rote Farbstofflösung in schönes Blau um, die beim Stehen entfärbte aber in Grün.

Manche Blüten, z. B. gewisse violette Sorten von Rittersporn, liefern einen wäßrigen Extrakt, dessen Farbe bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Andere Blüten hingegen geben weit unbeständigere Anthocyanlösungen, die nicht durch Isomerisation, sondern durch Zerstörung des Farbstoffs verblassen, vielleicht durch eine enzymatische Wirkung, z. B. Mohn, Eisenhut, Aster. In solchen Fällen kann man mit säurehaltigem Wasser das Anthocyan unversehrt extrahieren, manchmal auch mit heißem Wasser (Mohn).[1])

Weder aus sauerer, neutraler, noch aus alkalischer Lösung gehen die Anthocyane in organische Lösungsmittel über (z. B. in Äther, Chloroform, Amylalkohol).

Gruppen der Anthocyane.

Die durch Wasser oder wasserhaltigen Alkohol extrahierbaren, ätherunlöslichen blauen, violetten und roten Farbstoffe der Blüten, vieler Früchte und mancher Blätter heißen Anthocyane. Von früheren Autoren, z. B. von L. Weigert[2]), ist es versucht worden, sie nach dem Verhalten gegen basisches Bleiacetat und nach einigen anderen Erscheinungen der Salzbildung in zwei Gruppen (Weinrot- und Rübenrotgruppe) einzuordnen; es wäre aber schwierig, eine so einfache Abgrenzung scharf durchzuführen und es müßten sehr verschiedene Pigmente

[1]) Eine andere Erscheinung und zwar wahrscheinlich die Folge einer Reduktion ist die in der Blüte selbst unter gewissen Bedingungen eintretende Entfärbung, die F. Keeble, E. F. Armstrong und W. N. Jones beschreiben [Proc. Roy. Soc. 86, 308 (1913)].

[2]) Jahresber. d. önolog. und pomolog. Lehranstalt Klosterneuburg 1895.

Digitized by Google

zu einer Gruppe zusammengefaßt werden. Eher ließen sich außer dem ziemlich vereinzelt stehenden Pigment der roten Rübe, das am meisten von den übrigen Anthocyanen differiert, noch zwei Gruppen nach dem verschiedenen Verhalten gegen Natriumcarbonat unterscheiden. Die angesäuerte Lösung gewisser Anthocyane wird mit Soda blau oder, wenn der Extrakt auch gelbe Blütenfarbstoffe enthält, blaugrün. Mit überschüssigem Alkalicarbonat, viel schneller mit Alkalihydroxyd, schlägt die Farbe in grün und weiter in gelb um. Hingegen wird die sauere Lösung anderer Anthocyane beim Neutralisieren mit Soda grünlichrot, violettstichig rot oder violett, mit mehr Alkali gelb. Aber auch eine derartige Einteilung wäre willkürlich und unzureichend. Allein nach den Farberscheinungen in sauerer, in schwach alkalischer Lösung und beim Fällen mit Bleiacetat lassen sich schon zahlreichere Gruppen von Anthocyanen kennzeichnen. Vielleicht sind manche vorläufig nach ihrer Herkunft unterschiedene Pigmente identisch, doch kann man zu jeder Gruppe Beispiele stellen, die nach ihren Reaktionen nicht übereinstimmen, aber näher verwandt sind als die Vertreter verschiedener Gruppen. Es gibt also in den leicht zugänglichen Pflanzenstoffen eine erhebliche Zahl verschiedener Anthocyane.

Anthocyane von Kornblume, Rose, Lathyrus. In sauerer Lösung rot, mit Soda blau, von Bleiacetat blau gefällt; der Farbstoff isomerisiert sich leicht zu einer farblosen Modifikation.

Anthocyane der Weintraube, Heidelbeere, von Feldrittersporn[1]). In sauerer Lösung rot, mit Soda blau, Bleisalz blau, der Farbstoff entfärbt sich weniger leicht und nicht.

Anthocyan von Radieschen. In sauerer Lösung gelblich rot, mit Soda blau, mit Bleiacetat rote Fällung.

Anthocyane von Mohn, von Pelargonium. In sauerer Lösung gelbrot (Pelargonie) und blaurot (Mohn); mit Soda violett; durch Isomerisation entfärbt.

[1]) Mit getrockneten Blüten untersucht.

Digitized by Google

Anthocyane der Nelke, der Aster. In sauerer Lösung rot, mit Soda in dicker Schicht rot, in dünner blaugrün (Nelke) oder rotviolett bis rotbraun (Aster).

Anthocyane der roten Rübe (sowie der Melde). In sauerer Lösung violett, mit Soda rot, Bleisalz rot.

Neben den Anthocyanen enthalten die Blüten, und zwar auch blaue und rote Blüten, in Wasser oder verdünntem Alkohol lösliche gelbe Farbstoffe. Manche von ihnen sind schon bekannt, namentlich durch die schönen Arbeiten von A. G. Perkin, z. B. Quercetin, Rhamnetin und Isorhamnetin, Kämpherol, Gossypetin, Luteolin, Genistein, Butein und ihre Glucoside; diese Blütenfarbstoffe sind teils identisch, teils nahe verwandt mit den ausgezeichnet untersuchten natürlichen, gelben Beizenfarbstoffen aus Hölzern, Wurzeln, Rinden und Knospen. Die gelben Pflanzenfarbstoffe, für die sich noch kein Klassenname eingebürgert hat, könnte man mit dem schon von L. C. Marquart[1]) gebrauchten Namen Anthoxanthine bezeichnen.

Ganz verschieden von den durch Wasser oder Alkohol extrahierbaren, salzbildenden gelben Farbstoffen sind die häufig neben ihnen in Blüten und Früchten vorkommenden chemisch indifferenten Carotinoide.

Isolierung und Analyse des Cyanins.

Man hat zumeist Bedenken getragen, Anthocyane aus getrockneten Blüten darzustellen, und Molisch sowie Grafe haben sogar ihre mikroskopischen Krystallisationen nur mit frischen Blütenblättern erzielt. Man kann aber auch die Blüten, welche leicht mikroskopische Krystalle geben, trocknen (z. B. Rosen zwischen Filtrierpapier oder die Scharlachpelargonie im Exsiccator oder kürzere Zeit im Trockenschrank) und braucht sie dann nur unter etwas anderen Bedingungen wie bei dem Versuche von Molisch mit Essigsäure zu behandeln, um

[1]) Die Farben der Blüten, Bonn 1835.

Digitized by Google

Krystallisationen in kleinem Maßstab entstehen zu lassen. Auf die getrockneten Blüten ließen wir im Reagierglas 75 prozentige Essigsäure einwirken und dunsteten einen Tropfen des Auszugs auf dem Objektträger unter dem Deckglas langsam ein.

Aus denselben Gründen, die für die Gewinnung von Chlorophyll das Verarbeiten getrockneter Pflanzen vorziehen lassen, haben wir als Ausgangsmaterial trockne Blüten verwendet; man wird dadurch von der Jahreszeit und dem Standort der Pflanzen unabhängig, man kann größere Mengen verarbeiten und begegnet weniger den störenden Enzymwirkungen. Unser Ausgangsmaterial sind die ohne Kelche gesammelten Blüten der Kornblume in der Form eines feinen Pulvers; bei colorimetrischem Vergleich ihres Farbstoffgehalts stehen die getrockneten Blüten nicht viel hinter den frischen zurück, sie enthalten etwa $^2/_3$ Proz. Cyanin.

Der blaue Farbstoff läßt sich bei sehr raschem Arbeiten mit Wasser oder alkoholhaltigem Wasser extrahieren, ohne daß er in erheblichem Maße Umwandlung in die farblose Form erleidet; leichter gelingt dies bei Zusatz von viel Natriumnitrat oder Natriumchlorid (nicht von Kaliumchlorid), wodurch die Veränderung des Farbstoffs hintangehalten wird. Aus der Lösung fällen wir das Cyaninsalz mit Alkohol und trennen es von einer bedeutenden Menge farbloser Begleitstoffe durch wiederholte fraktionierte Umfällung mit Alkohol aus Wasser. Das Präparat wird sehr schön, aber es bleibt mit viel farbloser Substanz, Kohlenhydraten und Eiweißverbindungen vermischt, mindestens mit der doppelten Menge. Nur in kleinem Maßstab erhielten wir es durch Dialyse prächtig krystallisierend. Immerhin war der Farbstoff auch in der größeren Menge hinreichend rein, daß die Analyse das Vorliegen einer Kaliumverbindung ergab.

Bei der Überführung des Kaliumsalzes in Cyanin, am besten in die Verbindung mit Salzsäure, fallen Bei-

Digitized by Google

mischungen aus, hauptsächlich Pentosane. Das Cyaninchlorid krystallisiert nach einigen Reinigungsoperationen aus salzsäurehaltigem Weingeist und entspricht der Formel: $C_{28}H_{33}O_{17}Cl + 3H_2O$. Die Verbindung ist ein Glucosid. Sie wird von Säuren in die eigentliche Farbstoffkomponente, die als Cyanidin bezeichnet werden soll, und 2 Mol. Glucose gespalten, nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{33}O_{17}Cl + 2H_2O = C_{16}H_{13}O_7Cl + 2C_6H_{12}O_6.$$

Der zuckerfreie Farbstoff ist als Chlorid in prächtigen Krystallen gewonnen worden, auch er bildet eine säurefreie Form von violetter, ein Alkalisalz von blauer Farbe.

Zur Konstitution der Anthocyane.

Obwohl hier nur über die Analyse eines einzigen Glucosides berichtet werden soll, ist es keine zu gewagte Verallgemeinerung, wenn wir aus der Übereinstimmung im Verhalten vieler Anthocyane, die wir geprüft, den Schluß ziehen, daß sie sämtlich Glucoside sind und ausschließlich als Glucoside in den Pflanzen auftreten, während in den früheren Arbeiten angegeben worden ist, daß diese Farbstoffe teils an Zucker gebunden, teils ohne Zucker vorkommen.

Wir beschreiben im experimentellen Teil eine Reaktion, die gleichmäßig bei allen Anthocyanen verläuft und als eine Erscheinung der Glucosidspaltung zu erklären ist. Die sauere, zweckmäßig verdünnt schwefelsauere Lösung des Anthocyans gibt beim Durchschütteln mit Amylalkohol nichts an diesen ab. Kocht man die sauere Farbstofflösung einige Minuten, so läßt sich der gespaltene Farbstoff gänzlich mit Amylalkohol ausziehen.

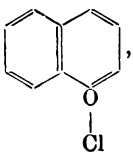
Mit der Abspaltung des Zuckers ändert sich also die Löslichkeit. Der zuckerfreie Farbstoff geht als schwefelsaueres Salz mit rotvioletter Farbe in den Amylalkohol; beim Waschen mit viel Wasser schlägt die Farbe in blauviolett um.

Die zuckerfreien Spaltungsprodukte der Anthocyane,

Digitized by Google

die eigentlichen Farbstoffkomponenten, sollen als Anthocyanidine bezeichnet werden; es wäre zweckmäßig, analog die Farbstoffkomponenten der glucosidischen gelben Blütenfarbstoffe Anthoxanthidine zu nennen.

Die Analyse des Cyanins und des Cyanidins hat ergeben, daß die beiden Verbindungen in der saueren Lösung als Salze mit einem Äquivalent Chlorwasserstoff existieren. Sie sind starke Sauerstoffbasen, die Salze verlieren auch beim Erwärmen im Hochvakuum keinen Chlorwasserstoff. Nun ist die Salzbildung mit Mineralsäure auch eine Eigenschaft vieler Flavone, die nach den grundlegenden Arbeiten von J. N. Collie und Th. Thickle[1]) sowie von A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) über den vierwertigen Sauerstoff A. G. Perkin und Ch. R. Wilson[3]) als Salzbildung des Pyronsauerstoffs erklärt haben. Aber es gibt einen großen Unterschied zwischen den natürlichen gelben Beizenfarbstoffen und den Anthocyanen; die ersteren sind sehr schwache Sauerstoffbasen, so daß ihre Salzbildung mit Säuren eine nebensächliche Eigenschaft ist; durch Wasser werden die Salze quantitativ zerlegt. Mehr als an das Verhalten der Flavone erinnern die Anthocyansalze an die von J. J. Hummel und A. G. Perkin[4]) beschriebenen Verbindungen des Isohämateins und des Isobrasileins mit Mineralsäuren. Sie sind Verbindungen von der Art der Phenopyryliumsalze:

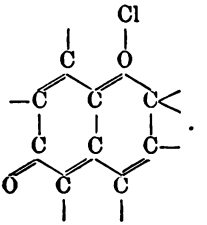


welche H. Decker und Th. von Fellenberg[5]) aufgefunden haben.

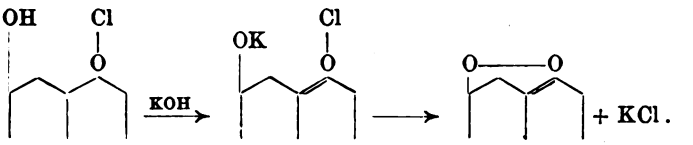
[1]) Journ. chem. Soc. **75**, 710 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679 (1901).
[3]) Journ. chem. Soc. **83**, 129 (1903).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2337 (1882).
[5]) Diese Annalen **356**, 281 (1907) und **364**, 1 (1908).

Digitized by Google

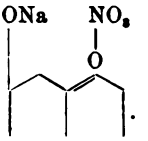
Die beobachteten Erscheinungen lassen sich am besten mit der Annahme verstehen, daß der salzbildende Sauerstoff des Anthocyans und des Anthocyanidins chinoid gebunden ist entsprechend der Formel



Cyanin und Cyanidin scheinen als farbige Substanzen nur existenzfähig zu sein, so lang sie Verbindungen mit chinoidem vierwertigem Sauerstoff sind, sowohl in der roten, wie in der violetten und blauen Form. Die freie Säure Cyanin (oder Cyanidin) ist als ein inneres Salz der Oxoniumbase mit einer saueren Gruppe, wahrscheinlich einem Phenolhydroxyl zu erklären, sie entsteht aus dem roten Chlorid mit einem Äquivalent Alkali nach dem Schema[1]):



Die Eigenschaft des Farbstoffes, in Gegenwart bestimmter Salze (wie Chlornatrium) haltbarer zu sein, wird durch die Bildung mehr oder weniger beständiger Additionsprodukte erklärt, z. B.



Das in der Natur vorkommende blaue Farbsalz läßt sich durch Salzbildung in einem weiteren Phenolhydroxyl

[1]) Der Ort der salzbildenden Gruppe ist willkürlich angenommen.

Digitized by Google

ohne Störung der inneren Oxoniumsalzgruppe von der violetten Form ableiten. Gegen überschüssige Alkalien sind die Anthocyane ganz unbeständig.

Die Abhängigkeit der Farbnatur von der Oxoniumsalzbildung scheint eine allgemeine Eigenschaft der Anthocyane zu sein. Diese stellen ein große Klasse von natürlich vorkommenden chinoiden Oxoniumverbindungen dar und zwar sind sie wahrscheinlich die ersten in der Natur beobachteten Oxoniumsalze. Die Formulierung der blauen und violetten Formen als innerer Oxoniumphenolate ist freilich hypothetisch, aber die Erklärung der roten Formen als Salze der Sauerstoffbasen mit Säuren ist durch die Versuche bewiesen.

Diese Betrachtung läßt sich mit irgend einer roten Blüte durch den Versuch veranschaulichen, z. B. mit der Scharlachpelargonie. Beim Verreiben mit Wasser und Calciumcarbonat schlägt ihre Farbe in Violett um. Dabei nimmt der Farbstoff kein Calcium auf, es wird nur die Pflanzensäure neutralisiert, an welche der (bekanntlich stickstofffreie) Farbstoff durch Oxoniumsalzbildung gebunden war.

Eine weitere Eigentümlichkeit, die nicht nur dem Kornblumenfarbstoff, sondern auch vielen anderen Anthocyanen zukommt, ist die beschriebene Isomerisation zu einer farblosen[1]) Modifikation. Dieselbe Reaktion zeigt der zuckerfreie Farbstoff. Sie tritt bei diesem ein, wenn man die wäßrige alkoholische Lösung des Chlorids kurze Zeit im Wasserbad erhitzt; die Farbe verschwindet und sie kehrt quantitativ wieder beim Kochen mit Säure. Das farblose Derivat des Cyanidins ist ätherlöslich, während das Cyanidin selbst und das Cyanin in seinen verschiedenen Modifikationen in Äther und vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

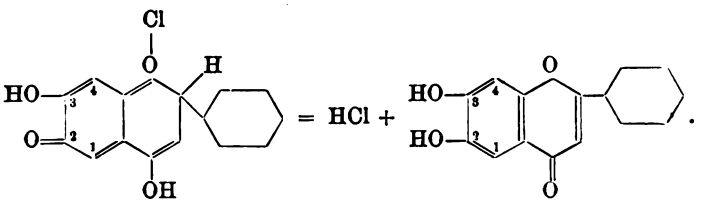
Die wichtige Reaktion beruht gewiß auf einer konstitutionellen Eigentümlichkeit der Anthocyane. Wir

[1]) Farblos in ihrer verdünnten Lösung erscheinend; die Substanz kann farblos oder schwach farbig sein.

Digitized by Google

nehmen an, sie ist bedingt durch die Bewegung von zwei Wasserstoffatomen, von welchen das eine mit dem Anion (z. B. Cl) austritt, das andere an ein chinoides Carbonyl wandert, den chinoiden Kern in einen aromatischen verwandelnd.

Eine solche Möglichkeit ist in jeder Gruppe der beizenziehenden gelben Pflanzenfarbstoffe gegeben, wenn in die Parastelle zum Pyronsauerstoff ein Hydroxyl eintritt. Das folgende Schema soll von der Umwandlung eines chinoiden Oxoniumsalzes, wie wir uns irgend ein beliebiges[1]) Anthocyan konstituiert denken, in ein farbloses Isomeres ein Bild geben:



Es ist gewiß auffallend, daß unter den vielen Flavonfarbstoffen nie solche mit Hydroxyl in der Stelle 2 gefunden wurden.[2]) Die Erklärung dafür könnte darin liegen, daß diese Substitution die Eigenschaften erheblich ändert, die Beständigkeit vermindert, die Isolierung erschwert. Es ist zu prüfen, ob nicht vielleicht gerade die in der Stelle 2 hydroxylierten Verbindungen in den bunten Blüten und Früchten verbreitet sind. Von verschiedenen Typen der Xanthone, Flavone, Flavonole, der Gruppe des Brasilins und Hämatoxylins könnten sich durch diese Substitution Farbstoffe mit der Eigentümlichkeit der Aufhellung durch Umlagerung ableiten lassen. Die Berechtigung dieser Hypothese wollen wir experimentell prüfen.

[1]) Nicht speziell das Cyanin, denn dieses enthält ein Kohlenstoffatom mehr, das durch Jodwasserstoff nicht abgespalten wird.

[2]) Für Gossypetin ist dieser Ort der Substitution vermutet [Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe, II, 42 (1909)], aber nicht festgestellt worden.

Digitized by Google

Es ist ein eigentümlicher Fall, daß die Betrachtung der Konstitution mit feinen Einzelheiten beginnt, noch ehe die Substanz für die ersten Ermittlungen des Abbaus hingereicht hat, während man bei den am besten untersuchten Farbstoffen wie denjenigen des Blau- und Rotholzes gerade die besonderen Eigentümlichkeiten des Strukturbildes, welche für die Erklärung der Farbe von Interesse sind, noch nicht genau genug gezeichnet hat. Aber die Beziehung zwischen den empirischen Formeln der Beizenfarbstoffe und des Kornblumenanthocyans sind so nahe, daß eine Ähnlichkeit im gröberen Bau des Moleküls von vornherein wahrscheinlich ist. Der empirischen Formel nach scheint nämlich das Cyanidin vom Brasilein und Hämatein nur durch den Sauerstoffgehalt unterschieden zu sein:

$C_{16}H_{12}O_5$ Brasilein
$C_{16}H_{12}O_6$ Hämatein
$C_{16}H_{12}O_7$ Cyanidin.

Einen einfachen Zusammenhang zwischen den gelben Pflanzenfarbstoffen und den Anthocyanen haben schon M. Nierenstein und M. Wheldale[1]) vermutet und durch die Darstellung von Oxydationsprodukten des Quercetins und des Chrysins zu bestätigen gesucht. Die erhaltenen sauerstoffreicheren Chinone, Querceton und Chryson, waren rote Substanzen, die sich in Alkalien mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösten. Doch sind diese Oxydationsprodukte nicht mit Recht als anthocyanartige Verbindungen angesprochen worden. Nämlich nicht Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure, wie Nierenstein und Wheldale anführen, ist eine Anthocyanreaktion, sondern die Anthocyane sind Indicatoren, sie schlagen in der verdünntesten saueren Lösung von blau in rot um.

Unsere Versuche der Isolierung und Analyse eines Anthocyans sind gegenüber der gewaltigen Arbeit, die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3487 (1911); M. Nierenstein, ebenda 45, 499 (1912).

Digitized by Google

in den anderen Gruppen von Pflanzenfarbstoffen geleistet worden ist, nur ein sehr bescheidener Anfang. Wir hoffen aber, in den nächsten Jahren die begonnenen Versuche fortführen und unsere Betrachtungen über die Konstitution der Anthocyane vertiefen zu können.

Experimenteller Teil.

Die Anthocyanidinreaktion.

Die Anthocyane geben eine schöne Reaktion, welche die glucosidischen Farbstoffe und ihre durch Abspaltung des Zuckers entstehenden Farbstoffkomponenten zu unterscheiden und nebeneinander zu bestimmen erlaubt. Sie beruht auf der entgegengesetzten Verteilung der Anthocyane und Anthocyanidine zwischen Wasser (verdünnter Säure) und Amylalkohol. Das Anthocyan bleibt bei geeigneten Versuchsbedingungen vollständig in der wäßrigen Schicht, das Anthocyanidin geht quantitativ in den Amylalkohol über.

Diese Reaktion ist neu, nur die Anwendung des Amylalkohols zur Prüfung des Weinfarbstoffs ist oft, zuerst von J. Erdmann[1]), versucht und in der Literatur erörtert worden, aber man hat die Erdmannsche Probe stets mißverstanden.

Erdmannsche Probe. Die Beobachtung liegt ihr zugrunde, daß junger oder nur wenige Jahre alter Rotwein beim Neutralisieren mit Ammoniak eine flaschengrüne Färbung, dagegen beim Versetzen mit Salzsäure und darauffolgenden Neutralisieren mit Ammoniak eine grünlich dunkelblaue Farbe zeigt. Dieses Verhalten wird unrichtig nach Erdmann so erklärt, daß die Salzsäure eine Spaltung des Weinfarbstoffes in zwei Farbstoffe bewirke, von denen der eine mit Ammoniak blau und der andere mit demselben Reagens grün werde.

Die angenommenen zwei Farbstoffe trennt Erdmann durch Ausschütteln mit Amylalkohol; die violett-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1870 (1878).

Digitized by Google

rote amylalkoholische Schicht gibt an verdünntes Ammoniak den Farbstoff mit anfangs hellgrüner, dann bräunlichgrüner Farbe ab, während die wäßrig-salzsauere Flüssigkeit bei vorsichtigem Neutralisieren indigoblau wird.

In Wirklichkeit erfolgt keine Spaltung durch die Säure, sondern bei der Gärung des Traubensaftes ist ein Teil, und zwar der kleinere, des Anthocyans zum Anthocyanidin hydrolysiert worden. Aus diesem Grunde sind in der Tat zwei Farbstoffe im Wein vorhanden, sie werden nicht erst durch das Ansäuern gebildet. Beim Alkalischmachen mit Ammoniak führt dessen Einwirkung auf den Weinfarbstoff wie auf die Blütenfarbstoffe rasch über die blaue Stufe hinweg zu einem grünlichen Zersetzungsprodukt. Wenn man aber zuvor ansäuert und dann erst alkalisch macht, ist das blaue Farbsalz beständiger. Eine solche Wirkung läßt sich öfters statt mit Salzsäure auch mit Chlornatrium oder Chlorammonium allein erreichen. Diese Salze verbinden sich mit den Anthocyanen zu beständigeren, auch gegen Alkalien beständigeren Additionsprodukten. Es mag sein, daß die Bildung derselben beim Ansäuern und Alkalischmachen vollständiger ist als beim Versetzen mit den Salzen.

Bei der Farbstofflösung z. B. aus Heidelbeere oder Weintraube beobachten wir beim Versetzen mit Natriumcarbonat den Umschlag in einen graubraunen Ton. Versetzen wir aber die Lösung des Heidelbeerfarbstoffes zuerst mit etwas Kochsalz, so schlägt sie mit Ammoniak oder Soda in schönes Blau um, ganz ähnlich wie beim Ansäuern und darauffolgenden Alkalischmachen. Es ist einleuchtend, daß das Kochsalz keine Spaltung des Farbstoffes bewirkt hat.

Beim Ausschütteln des angesäuerten Weines mit Amylalkohol geht in diesen der geringe Anthocyanidinanteil des Pigmentes als Oxoniumsalz. Wenn wir aber den Rotwein mit etwas Salzsäure oder die salzsauere Schicht der Erdmannschen Probe eine halbe Stunde

Digitized by Google

lang im Wasserbad erhitzen, dann erst wird der Farbstoff, und zwar der gesamte, hydrolytisch gespalten und läßt sich mit Amylalkohol quantitativ extrahieren. Bei stundenlangem Stehen mit der Salzsäure in der Kälte erfolgt diese Spaltung nicht.

Traubensaft (aus frischen Beeren) gibt nach Ansäuern mit Salzsäure nur wenig Farbstoff an Amylalkohol ab. Wäscht man die amylalkoholische Schicht einmal oder ein paarmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser, so ist sie beinahe entfärbt. Die in den Amylalkohol anfangs übergegangene kleine Farbstoffmenge ist nicht hydrolysiert. Der Teilungskoeffizient des Oxoniumsalzes für Amylalkohol-Salzsäure ist nämlich nicht unendlich, sondern nur sehr groß, für Amylalkohol-Schwefelsäure ist er fast unendlich. Für unsere Anthocyanidinreaktion wendet man besser Schwefelsäure an.

Erdmann hat noch kurz angegeben, daß von anderen Pflanzenfarbstoffen sich manche bei der Amylalkoholprobe gleich dem Weinfarbstoff verhalten, und Weigert[1]) bemerkt sogar, daß die mit Bleiacetat grüne oder blaue Niederschläge liefernden Pflanzenfarbstoffe allgemein dies Verhalten in mehr oder minder ausgesprochener Weise zeigen. Doch ist dies irrtümlich. Abgesehen von dem kleinen Betrag von Glucosidsalz, das sofort aus dem Amylalkohol wieder weggewaschen werden kann, bleibt der Farbstoff der Blüten, Beeren und Blätter vollständig in der wäßrig-saueren Schicht. H. W. Vogels[2]) Beobachtung, daß der Malvenfarbstoff aus angesäuertem Wein leichter als der Weinfarbstoff extrahiert werde, kann nur für vor der Gärung zugesetztes und bei der Gärung gespaltenes Anthocyan gelten.

Die neue Reaktion. Ein paar Krystalle (z. B. 0,05—0,1 mg) von Cyaninchlorid werden mit einigen Kubikzentimetern normaler bis doppeltnormaler Schwefelsäure aufgenommen,

[1]) a. a. O.

[2]) Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe, Berlin 1889, S. 438.

Digitized by Google

worin es sich mit etwas gelbstichig roter Farbe leicht löst, weit leichter als in Salzsäure. Die sauere Lösung gibt an Amylalkohol nicht das mindeste ab. Sie wird im Tropftrichter abgelassen, im siedenden Wasserbad $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde erhitzt und aufs neue mit Amylalkohol durchgeschüttelt. Nun geht das Cyanidinsalz vollständig in den Amylalkohol mit prächtig rotvioletter Farbe, die beim Waschen oder rascher mit Natriumacetat in schönes blaueres Violett umschlägt.

Um die Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe, anthocyanhaltige Blätter, Blüten und Früchte zu übertragen, extrahieren wir, damit kein Farbstoff durch Zersetzung verloren gehe, mit 5—7 prozentiger Schwefelsäure. Daß beim Extrahieren mit Wasser oder verdünntem Alkohol ein Teil des Anthocyans oder die ganze Menge durch Isomerisation farblos wird (z. B. bei Rose), würde nichts schaden, aber in nicht seltenen Fällen erleidet der Farbstoff gänzliche Zerstörung, wahrscheinlich infolge von Enzymwirkungen. Durch den Säurezusatz wird dies vermieden.

Wir verreiben etwa $^1/_2$—2 g des frischen Pflanzenmaterials mit dem Fünf- bis Zehnfachen von Seesand und mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure, oft unter Zusatz von etwas Alkohol, und setzen zur Erleichterung des Filtrierens etwas Talk hinzu. Der Auszug wird an der Pumpe auf einer kleinen Nutsche abgesaugt. Beim Ausschütteln der Anthocyanlösung mit Amylalkohol entstehen oft lästige Emulsionen; sie lassen sich beseitigen, indem man die Mischung durch ein feuchtes Filter gießt und das darauf Zurückbleibende durch ein zweites trocknes Filter laufen läßt. Die amylalkoholische Schicht muß mit Wasser oder Natriumacetatlösung gewaschen werden, weil die Begleitstoffe in den Säften oder der im Extrakt enthaltene Äthylalkohol zunächst etwas Anthocyan in den Amylalkohol mitzunehmen pflegen. Während sich das Anthocyan quantitativ aus dem Amylalkohol wegwaschen läßt, kann

Digitized by Google

vom Anthocyanidin nicht das geringste aus dem Amylalkohol ausgeschüttelt werden.

Ergebnis. Wir fanden bei allen untersuchten Beispielen von Pflanzenstoffen das gesamte Anthocyan in seiner Verteilung zwischen Amylalkohol und wäßriger Säure dem beschriebenen Cyanin entsprechend und vermochten fast immer die vollständige Hydrolyse zum amylalkohollöslichen Anthocyanidin auszuführen.

	Pflanzenstoff	Farbe des angesäuerten Extraktes	Farbe desselben nach Zusatz von Soda	Farbe der amylalkohol. Schicht nach der Hydrolyse
Blüte	Rittersporn	violettstichig rot	blau	rotviolett
„	Rose	rot	„ [1]	violettrot
„	Stockrose	dunkelrot	„	rotviolett
„	Paeonie	hellrot	„	tief violettrot
„	Salbei (S. fulgens)	gelbrot	blauviolett	rot
„	Mohn	braunrot	tiefviolett	tiefrot, violett tingierend
„	Pelargonie	gelbrot	violett	rot
Frucht	Kirsche	hellrot	„	rotviolett
„	Himbeere	„	blau	violettstichig rot
„	Erdbeere	„	„	„
„	Heidelbeere	rot	„	violettrot
„	Weintraube	violettstichig rot	„	rotviolett
„	Apfel (Schale)	rot	blauviolett	violettrot
Blätter	Blutbuche	„	„	dunkel rotviolett
„	Haselnuß	„	—	violettstichig dunkelrot
„	Melde	violett	rot	zerstört, gelbbraun
Wurzel	Radieschen	gelbrot	blau	rot, etwas violettstichig

Isolierung des Anthocyans.

a) *Unter Anwendung von Natriumnitrat.*

Die wäßrigen oder verdünnt-alkoholischen Auszüge der Blüten werden rasch farbschwächer. Wir extrahierten z. B. 0,5 g trockne Blüten mit Wasser (Filtrat 50 ccm) und beobachteten nach einer Stunde 85, nach

[1] Grün, wenn die Blüte Anthoxanthin enthält; ebenso bei Paeonie u. a.

Digitized by Google

2 Stunden 73, nach 4 Stunden 59, nach 5 Stunden ungefähr 38 Proz. des anfänglichen Farbgehalts. Bei Zusatz einer Spur Oxalsäure verlief die Aufhellung noch rascher.

Zum Schutze des Farbsalzes eignet sich ein Zusatz von Natriumchlorid oder Natriumnitrat. Letzteres hat den Vorzug, die Ausfällung von Cyaninblei aus der Mutterlauge des Farbstoffs nicht zu stören und es läßt sich vom Farbsalz mit Hilfe von 75 prozentigem Alkohol trennen, der noch nicht verdünnt genug ist, um das blaue Salz zu lösen.

Es ist fast unmöglich, den wäßrigen Extrakt von dem aufquellenden Blütenpulver abzufiltrieren, aber es gelingt rasch und leicht, wenn man das Pflanzenmaterial mit einer großen Menge Sand verdünnt. Wenden wir das dreifache Gewicht Sand an, so filtriert der Extrakt einer Charge in 1—3 Stunden, beim Sechsfachen an Sand genügen 10 bis höchstens 20 Minuten. Wir extrahieren mit Wasser oder mit 20 prozentigem Alkohol, und zwar auf dem Nutschenfilter ähnlich wie bei der Chlorophyllgewinnung.

Wir vermischen in einer Reibschale 1 kg Kornblumenmehl gründlich mit 6 kg reinem Sand und lassen in die Schale schnell 4800 ccm Wasser fließen. Den gründlich verriebenen dicken Brei füllen und pressen wir schnell auf eine große, sehr flache Steinzeugnutsche[1]), die mit Filtrierpapier, darüber mit Koliertuch und einer zentimeterhohen Schicht von feuchtem Sand bedeckt ist. Der Extrakt wird sofort mit dem Maschinenvakuum abgesaugt und der Filterrückstand mit zweimal 600 ccm Wasser nachgewaschen. Im Filtrierstutzen der Nutsche befinden sich 500 g feingepulverter Natronsalpeter, auf den gerade das Filtrat fließt; die Auflösung befördert man, indem während des Saugens durch den Abflußhahn von Zeit zu Zeit Luft eingelassen wird.

[1]) Beschrieben bei Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin, J. Springer (1913).

Digitized by Google

Der Extrakt ist tief blau; sein Volumen wird gemessen, es pflegt zwischen $3^1/_4$ und $3^1/_2$ Liter zu betragen. Dann vermischen wir in einem großen gläsernen Dekantiertopf die Flüssigkeit unter starkem Rühren mit 96 prozentigem Alkohol, und zwar mit 2,5—2,6 Volumen für je 1 Volumen Extrakt und fällen dadurch das Pigment in blauen Flocken aus. Nach 1—2 Stunden ist die Flüssigkeit genügend geklärt, um bis auf etwa 4 Liter dekantiert zu werden, die wir im „Bol metallique" der Jouan-Zentrifuge (von Leune, Paris[1])) aufarbeiten. Statt dessen kann man auch die Suspension mit Talk vermischen und absaugen. Der im Bol als ringförmige Kruste gesammelte Niederschlag wird mit Sprit und mit absolutem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 27 g eines Präparates, das etwa 3,2 Proz. reinen Farbstoff enthält.

Nebeneinander lassen sich gut zwei solche Chargen extrahieren und gemeinsam an der Zentrifuge aufarbeiten. Das Filtrat ist hell rotbraun und wird beim Ansäuern schön rot; es enthält also viel von der farblosen Modifikation des Cyanins, die hier hauptsächlich aus der violetten entstanden ist.

Die ersten Reinigungsoperationen bestehen im Umfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol. Dabei werden schwererlösliche Stoffe zurückgelassen und der schwerst lösliche Teil des in Lösung Gehenden als unreine erste Fraktion abgetrennt.

Das Rohprodukt aus 5 kg Blüten wird feingepulvert und durch Vermischen mit dem Sechsfachen von Seesand und Anrühren mit 4 Liter Wasser in einer Reibschale in Lösung gebracht oder durch langsames Eintragen des Pulvers (ohne Sand) in das stark gerührte Wasser. Dann gießen wir die Flüssigkeit auf 250 g fein gepulvertes Natriumnitrat und rühren lebhaft weitere 5 Minuten, ehe wir auf der Nutsche (wieder auf Papier)

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll, S. 400.

Digitized by Google

Tuch und Sand) absaugen; man wäscht mit einem Liter Wasser nach. Das Filtrat, wieder gemessen (ungefähr 5 Liter), wird unter kräftigem Rühren mit nur $1^1/_4$ Vol. 96 prozentigem Alkohol gefällt. Nach 5 Minuten weiteren Rührens wird in der Zentrifuge die tiefblaue Lösung von dem in der Hauptmenge farblosen Niederschlag befreit.

Wir fällen sie weiter mit Sprit und zwar mit beinahe dem gleichen Volumen, nämlich etwa 10 Litern. Nun wird wieder dekantiert und der Niederschlag im Bol der Zentrifuge isoliert, mit Sprit und absolutem Alkohol gewaschen; seine Menge ist nur noch 22—25 g aus 5 kg Blüten, der Reinheitsgrad[1]) erst auf 12,2 gestiegen.

Das Filtrat, schwach rotviolett, enthält viel von der farblosen Modifikation, aber mit dem 25 fachen farbloser Nebenprodukte vermischt. Es lohnt sich, die Substanz durch Eindampfen zu gewinnen. Das hinterbleibende violette Produkt läßt sich mit salzsäurehaltigem Alkohol auf Cyaninchlorid verarbeiten. Den aus solchen Mutterlaugen der Umfällung isolierten Farbstoff, der hauptsächlich vom Gehalt der Blüten an violetter Anthocyanmodifikation stammte, haben wir mit Säure gespalten und als Cyanidinchlorid identifiziert.

Eine zweite Umfällung nehmen wir ohne Zusatz von Salpeter vor, und zwar mit der Ausbeute aus 20 kg Kornblumen. Das gepulverte Farbsalz wird mit 500 g feinem Seesand vermischt und mit 1500 ccm Wasser angerührt und ausgezogen; zum Nachwaschen dienen 750 ccm. Eine geringe erste Fraktion scheiden wir mit dem doppelten Volumen Sprit ab und fällen die in der Zentrifuge geklärte, schön dunkelblaue Farbstofflösung mit dem doppelten des nunmehrigen Volumens an Alkohol. Auf gleiche Weise wie beim früheren Male werden nun

[1]) Wir verstehen darunter den Prozentgehalt des Präparats an reinem Farbstoff.

Digitized by Google

25 g Cyaninsalz isoliert, die 27 Proz. reinen Farbstoffs enthalten. Auch diesmal ist das Filtrat durch seinen Gehalt an isomerer Modifikation wertvoll.

b) *Ohne Zusatz von Salzen.*

Nach dem ausgearbeiteten Verfahren kann man bei einiger Übung das Cyaninsalz rasch genug auch ohne den Schutz durch Natriumchlorid oder Nitrat isolieren. Man muß darauf verzichten, wenn man den natürlichen Mineralbestandteil des Cyaninsalzes ermitteln, nämlich dieses in seiner ursprünglichen Zusammensetzung isolieren will. Denn unter den beschriebenen Bedingungen wird natürlich Natrium das ursprünglich vorhandene Kalium verdrängen.

1 kg Blütenmehl vermischen wir wieder gründlich mit 6 kg gewaschenem und getrocknetem Sand und verarbeiten es mit 4 Liter verdünntem Alkohol (80 Vol. Wasser + 20 Vol. 96 prozentigem Sprit) zu einem gleichmäßigen Brei; dies muß möglichst rasch geschehen, weil bei längerer Dauer die Pflanzensubstanz immer mehr Flüssigkeit aufnimmt. Die Masse wird als Schicht von 7—8 cm Höhe in die große Steinzeugnutsche gefüllt, gleichmäßig gepreßt und scharf abgesaugt. Zum Verdrängen des Extraktes wäscht man mit einem Liter noch verdünnteren, nämlich $9^1/_2$ prozentigen Alkohols nach. Im ganzen erfordert die Verarbeitung kaum mehr als eine Viertelstunde, der Extrakt beträgt 2600—2800 ccm. Er wird sofort unter starkem Rühren gefällt, wofür man auf je 3 Volumenteile des Filtrates 5 Tle. 96 prozentigen Alkohol nimmt. Die Isolierung des Niederschlags geschah sogleich mit dem Bol der Jouan-Zentrifuge; er wird möglichst rasch im Vakuumexsiccator getrocknet.

Es ist zweckmäßig, wieder zwei Nutschen nebeneinander zu beschicken. Während die erste Ausbeute in die Zentrifuge einläuft, läßt man die Fällung der zweiten Charge absitzen, so daß davon mittlerweile die Hälfte oder zwei Drittel dekantiert werden können.

Digitized by Google

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zwischen 20 und 24,5 g (aus 1 kg).

Zur Reinigung von dem größten Teile der schleimartigen Extraktstoffe fällten wir das Cyaninsalz um, ähnlich wie beschrieben, aber aus verdünnt alkoholischer Auflösung. Die Ausbeute aus etwa 5 kg, nämlich 100 g, trugen wir feingepulvert in $2^1/_2$ Liter 20 prozentigen Alkohol ein, der mit dem Rührer in starker Bewegung gehalten war. Wir setzten das Rühren noch 10 Minuten fort und saugten die gebildete Lösung auf einer mit feuchtem Sand bedeckten Nutsche ab; der beträchtliche Rückstand wurde mit einem Liter desselben Lösungsmittels nachgewaschen. Aus dem Filtrat ließ sich als erste Fällung die Hauptmenge der Begleitstoffe abscheiden durch Zusatz von 73 Raumteilen Sprit für 100 Tle. der Lösung. Nach dem Klären in der Zentrifuge war die Flüssigkeit prächtig dunkelblau, sie wurde vollends mit wenig mehr als ihrem eigenen Volumen Sprit gefällt; isoliert und getrocknet wie zuvor war die Ausbeute (aus 1 kg), nämlich die zweite Fraktion, auf 5—8 g zurückgegangen.

Eine zweite Umfällung nahmen wir mit dem Präparate aus 10 kg vor; zum Auflösen und Nachwaschen dienten 27,5—29 ccm 20 prozentigen Alkohols für je 1 g einmal umgefällter Substanz. Die geringwertige erste Fraktion schieden wir mit $1^1/_3$ Volumen, die Hauptfraktion mit $1^1/_5$ Volumen (bezogen auf das Filtrat der ersten Fällung) Alkohol ab. Aus verschiedenen Ernten von Kornblumen gewannen wir 1,2, 1,4, 1,9 und 2,05 g etwa 20 prozentiger Präparate (aus 1 kg).

Colorimetrische Bestimmung des Cyanins.

Frische und getrocknete Blüten sowie Darstellungen des Farbstoffs werden colorimetrisch analysiert durch den Vergleich mit dem reinen Cyaninchlorid. Bei der Untersuchung der Blüten ist zu unterscheiden zwischen ihrem Gehalt an dem blauen Farbsalz und dem Gesamt-

Digitized by Google

gehalt an Cyanin in seinen verschiedenen Modifikationen, der blauen, violetten und farblosen. Beim Trocknen verschiebt sich das Verhältnis zuungunsten des blauen Salzes.

Frische Blüten. Wir verreiben 2 g von den Kelchen befreite Blüten mit 15—20 g Seesand in der Schale und rühren sie unter Zusatz von 5—10 g Talk, um das Filtrieren von der schleimigen Pflanzensubstanz zu erleichtern, mit einigen Kubikzentimetern Wasser zu einem Brei an. Er wird auf eine Nutsche gefüllt, die mit doppeltem Filtrierpapier und darüber mit einer dünnen Schicht von feuchtem Sand bedeckt ist, und unter Saugen mit Wasser (etwa 60 ccm) vollends ausgezogen. Das Filtrat fließt in einen mit 10 g feingepulvertem Natriumchlorid (das Farbsalz wird nicht allein dadurch haltbarer, die Lösung wird auch besser mit dem reinen Pigment vergleichbar) beschickten Saugkolben, das Volumen wird schließlich im Meßkolben auf 100 ccm ergänzt.

Die blaue Lösung analysieren wir im Colorimeter, wobei sie nicht mit Metall in Berührung kommen soll, mittelst eines Präparates des Cyaninkaliums von bestimmtem Farbwert, oder besser mit der Vergleichslösung, die aus reinem Cyaninchlorid bereitet ist, z. B. aus 5,0 mg in 250 ccm Lösung. Zwei Bestimmungen sind auszuführen.

a) Die Vergleichslösung von Cyaninchlorid wird mit Salzsäure, dann mit Soda und mit Kochsalz versetzt für die Bestimmung des blauen Farbsalzes der Blüte.

b) Der Auszug der Blüte wird angesäuert und der Gesamtgehalt an den verschiedenen Farbstoffmodifikationen ermittelt, soweit diese mit Wasser extrahierbar sind. Das Cyaninkalium befindet sich quantitativ, der violette Farbstoff unvollständig im Extrakt.

Trockene Blüten. 1 kg frischer Blüten gab 250 g trockne, das Blütenmehl enthielt gewöhnlich 8 Proz. Feuchtigkeit. Von feingepulverten Blüten kann man 1 g, mit 10 g Seesand und 5 g Talk vermischt, wie im vorigen Beispiel mit Wasser extrahieren.

Digitized by Google

Die Bestimmung mit der in Blau übergeführten Vergleichslösung ergibt das in der Form von Alkalisalz vorhandene Anthocyan. Um die Gesamtmenge des Anthocyans (einschließlich des farblos gewordenen und des mit Wasser nicht so leicht extrahierten violetten) zu finden, ist es besser, die gepulverten Blüten mit ätherischer Salzsäure anzuschütteln[1]) und auf der Nutsche abzusaugen; dann extrahiert man sogleich auf der Nutsche mit Sprit und filtriert die Lösung einige Male von gallertiger Ausscheidung. Die Vergleichslösung dafür wird aus Cyaninchlorid durch Lösen mit etwas verdünnter Schwefelsäure und mit Alkohol hergestellt.

Auf dieselbe Weise bestimmen wir das Rohprodukt von blauem Cyaninsalz und die verschiedenen bei der Reinigung erhaltenen Fraktionen durch Auflösen von 8,0 mg Substanz in 100 ccm 7 prozentiger Schwefelsäure und durch Vergleich mit Cyaninchloridlösung.

Ergebnis.

Unsere trocknen Kornblumen enthalten 50—60 Proz. des blauen Farbsalzes, das sie im frischen Zustand enthalten hatten, aber an gesamtem Anthocyan 80 Proz. der ursprünglichen Menge. Beim Trocknen der Blüten ist mehr Farbstoff isomerisiert als zerstört worden.[2]) Es ist daher zu empfehlen, die getrockneten Blüten direkt auf Cyaninchlorid zu verarbeiten anstatt auf das Alkalisalz.

Die trocknen Kornblumen (Ernte 1912, von E. Merck in Darmstadt bezogen) enthielten nur ein Drittel vom

[1]) Bei frischen Blüten arbeitet man nicht ganz ebenso; der Farbstoff läßt sich leicht ausziehen, wenn man sie mit etwas wäßriger Säure verreibt und dann mit Alkohol extrahiert.

[2]) Beim Trocknen verblassen manche Blüten leicht, z. B. Kornblume und Cichorie. Bei der Kornblume beobachten wir, daß die Scheibenblütchen fast ausnahmslos ihre violette Farbe beim Trocknen behalten, während die blauen Randblüten häufig ausbleichen. Das tritt bei diesen ein, wenn die Blüten schon einige Zeit geöffnet waren; frisch geöffnete Randblüten bewahren hingegen die blaue Farbe.

Digitized by Google

Cyanin in der Form des blauen Salzes; 1 kg enthielt blauen Farbstoff äquivalent 2,4 g Cyaninchlorid und von den verschiedenen Modifikationen des Anthocyans im ganzen äquivalent 6,5—7 g Cyaninchlorid.

Reinigung des Cyaninalkalisalzes.

Das unter Anwendung von Natriumnitrat gewonnene blaue Farbsalz enthielt auch nach drei Umfällungen noch von dem anorganischen Salze. Um es zu entfernen, wurden 15 g des feingepulverten Präparates in Portionen mit 300 ccm 75prozentigem Alkohol in der Reibschale angerieben und in den Gläsern der Zentrifuge von der Flüssigkeit getrennt. Nach Wiederholung des Verfahrens enthielt das Farbsalz (11,7 g, 28 prozentig) nur noch Spuren von Salpeter. Wir konnten den Reinheitsgrad noch etwas steigern durch fraktioniertes Lösen mit 65 prozentigem Alkohol, wovon 360 ccm angewandt wurden. Ungelöst blieben 4,5 g (Reinheitsgrad 32,5), aus dem Filtrat wurden mit 1150 ccm absolutem Alkohol und mit 1 Liter Äther 5,2 g Farbsalz (26 prozentig) gefällt als prächtig tiefblaues Pulver, das nach dem Trocknen kupfrigen Glanz zeigte. Durch weitere Behandlung mit Lösungsmitteln vermochten wir die Präparate noch etwas zu verbessern, namentlich einen kleinen Phosphorgehalt zu beseitigen, aber die colorimetrische Bestimmung ergab fast keine weitere Erhöhung des Farbwertes. Wir lösten 4 g der ungelösten Fraktion unserer letzten Reinigung in 300 ccm 60 prozentigem Alkohol auf unter Abtrennung von 0,45 g eines aschereichen, sehr schwach gefärbten Rückstands und fällten die Lösung mit 600 ccm absolutem Alkohol und 100 ccm Äther (Niederschlag 0,7 g), sodann mit weiteren 2 Liter Äther (Niederschlag 2,1 g). Die Isolierung geschah in allen Fällen, um die schädliche Einwirkung der Lösungsmittel abzukürzen, mit Hilfe der Zentrifuge von hoher Tourenzahl.

Die letzte Fällung war die reinste; ihre Asche ent-

Digitized by Google

hielt viel Kalium und Natrium und eine kleine Menge Calcium.

Das Natrium rührt nur von der Anwendung des Salpeters her. Von dem ohne Zusatz anorganischen Salzes gewonnenen Präparat des Verfahrens b reinigten wir die Ausbeute von 10 kg nach dem beschriebenen Umfällen, es waren 18,3 g, noch weiter durch Auflösen in 750 ccm 20 prozentigem Alkohol und fraktioniertes Ausfällen. Zunächst wurden mit $1^1/_3$ Volumen Alkohol 5 g, dann aus der zentrifugierten Flüssigkeit mit nochmals ihrem gleichen Volumen Alkohol 10,3 g Cyaninsalz niedergeschlagen. Das Präparat war Kaliumsalz, es enthielt kein Natrium.

Dem Farbstoff blieb hauptsächlich ein kolloidales Kohlenhydrat beigemengt, und zwar ein Pentosan. Es läßt sich durch Dialyse davon trennen, aber man muß für diesen Zweck das Cyaninsalz in starker (20 prozentiger) Chlornatriumlösung aufnehmen und es auch in solche Lösung hineindialysieren lassen. In dieser Flüssigkeit ist das Anthocyan monatelang beständig, während in 10 prozentiger Kochsalzlösung schon in 24 Stunden die Aufhellung merklich ist.

Die Dialyse erfolgt sehr langsam. Beim Eindunsten des Dialysates traten neben dem Kochsalz durchwegs schöne dunkelblaue, sechseckige Täfelchen auf (Fig. 1). Es ist wahrscheinlich, daß sie aus einem Additionsprodukt des Cyaninalkalisalzes mit Natriumchlorid bestehen. Sie lassen sich vom Überschuß des anorganischen Salzes mit Hilfe von Äthylenglykol trennen, worin sie sehr leicht löslich sind. Durch Äthylalkohol oder Alkohol-Äther wird das Pigment in dunkelblauen Flocken gefällt. Eine Darstellung des Farbstoffs, die noch viel stickstoffhaltige Beimischungen aufwies, enthielt nach der Dialyse höchstens eine Spur von Stickstoff.

Das Alkalisalz ist umso leichter löslich in Wasser, je reiner es ist; schon die durch fraktionierte Fällungen gereinigten Präparate lösen sich spielend. Eine konz.

Digitized by Google

Lösung zeigt erst in einem oder in 2 Tagen deutliche Abnahme der Farbe, eine sehr verdünnte Lösung entfärbt sich gänzlich in ein paar Stunden und sofort beim Erwärmen. Dagegen zeigt sich die Farbe sehr licht- und luftbeständig, wenn man die konz. Lösung auf Filtrierpapier eintrocknen läßt und dem Sonnenlicht aussetzt.

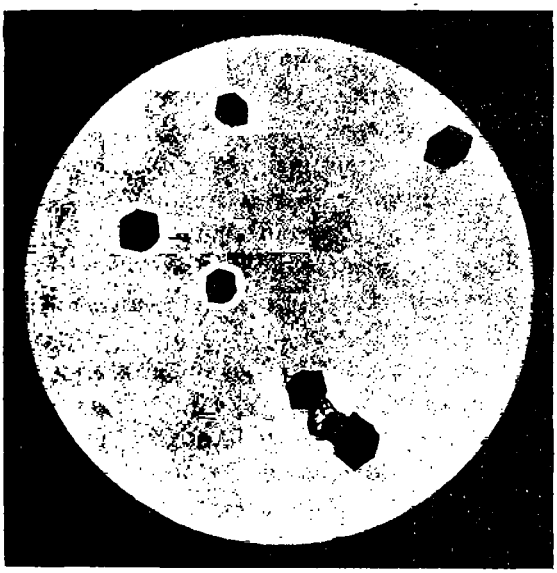


Fig. 1.

Die Isomerisation wird am besten von Natriumchlorid und gut von Natriumnitrat, aber nicht oder wenig von Kaliumnitrat oder Kaliumchlorid hintangehalten. Es handelt sich also um eine spezifische Wirkung des anorganischen Salzes, nicht um eine Folge verminderter Dissoziation der Cyanin-Alkaliverbindung. Wahrscheinlich wird in der Blüte das Farbsalz in analoger Weise durch Bestandteile des Zellsaftes geschützt.

Die reine blaue Farbstofflösung zeigt auf Zusatz von wenig Soda zunächst keine Farbänderung, eine gestandene Lösung wird hingegen grünblau oder blaugrün

Digitized by Google

weil die Lösung nun auch die farblose Modifikation enthält. Dies ist das Verhalten eines wäßrigen Blütenauszugs, worin sich überdies noch gelbe Farbstoffe befinden, deren Alkalisalze intensiv gelb sind.

Darstellung des Cyaninchlorides.

Bei der Umwandlung in sein chlorwasserstoffsaueres Salz trennen wir das Glucosid von den beigemischten Kohlenhydraten, namentlich Pentosanen, die aus der salzsaueren Lösung durch Alkohol gefällt werden. Der Farbstoff wird aus dem Filtrat durch Zusatz von Äther abgeschieden. Durch Aufnehmen mit absolutem Alkohol befreit man ihn vollends von ziemlich viel kolloidaler Substanz und von Mineralbestandteilen. Das Chlorid ist im gefällten, amorphen Zustand bereits rein; es wird aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure krystallisiert erhalten.

Das zweimal umgefällte Cyanin-Alkalisalz lösen wir in 20 prozentiger Salzsäure, 10 g in 75 ccm, indem wir das feine Pulver in kleinen Anteilen unter starkem Rühren in die Säure eintragen und nachher noch eine Viertelstunde mit dem Rühren fortfahren. Die Auflösung vervollständigt sich noch, während wir, immer unter Rühren, einen Liter absoluten Alkohol einfließen lassen. Dadurch wird das Kohlenhydrat niedergeschlagen. Wir schließen nun die Flasche und schütteln sie noch eine halbe Stunde an der Maschine, um den roten Farbstoff möglichst quantitativ in Lösung zu bringen. Dann filtrieren wir von dem hellen Niederschlag ab und scheiden den roten Farbstoff aus dem Filtrat mit dem fünffachen Volumen Äther ab, den wir wieder unter gutem Rühren zufließen lassen. Das Chlorid wird auf dem Filter mit Äther gewaschen und getrocknet; die Ausbeute beträgt $3^1/_2$—4 g.

Das Kohlenhydrat wurde durch Umfällen aus Wasser, womit es aufquillt und leicht eine kolloidale Lösung gibt, mit Alkohol und etwas Salzsäure gereinigt.

Digitized by Google

0,1754 g gaben 0,2907 CO_2 und 0,0961 H_2O.

	Ber. für $(C_5H_8O_4)_X$	Gef.
C	45,45	45,2
H	6,06	6,1

Es ist nach seinem Verhalten Xylan mit einer Beimischung von anderen Polyosen. Wir fanden für eine Lösung von 0,265 g in 100 ccm 4,5 prozentiger Schwefelsäure $[\alpha]_D = -70°$ (für Xylan gehen die Angaben von -69 bis $-84°$), nach einstündigem Kochen unter Rückfluß war $[\alpha]_D = +26{,}8°$, während für Xylose $[\alpha]_D = +18{,}4$ bis $23{,}7°$ angegeben wird. Die Bestimmung in der Form des Furolphloroglucides ergab 66,5 Proz. Pentosan in dem Präparat.

Das Rohprodukt von salzsauerem Glucosid tragen wir feingepulvert in Portionen in eine Schüttelflasche ein, die schon eine 2—3 ccm hohe Schicht absoluten Alkohols enthält. Nun schütteln wir kräftig eine Stunde lang und filtrieren die schöne, dunkelrote Lösung von einem sehr voluminösen, noch farbstoffhaltigen Gel, das in die Schüttelflasche zurückgegeben und ein zweites Mal in derselben Weise mit absolutem Alkohol extrahiert wird. Die vereinigten alkoholischen Lösungen versetzen wir mit 10—15 Tropfen konz. Salzsäure und stellen sie in flachen Schalen in einem großen Steinzeugexsiccator neben Schalen mit Äther auf. Der Exsiccator wird etwas evakuiert. Nach 12—20 Stunden ist die erste Ausscheidung des Cyaninchlorids abzufiltrieren; sie ist nicht ganz rein, sie enthält nämlich noch ein wenig kolloidale Substanz, die in absolutem Alkohol unlöslich, aber in 96 prozentigem schon sehr leicht löslich ist. Das Filtrat (ohne Waschäther) stellen wir weitere 2 oder 3 Tage in den mit Äther beschickten Exsiccator und erhalten nun eine zweite reine Fraktion (z. B. 1 g aus 4 g Rohprodukt), die auf dem Filter mit Äther gewaschen wird. Aus dem Filtrat schlagen wir durch Zusatz von Äther den Rest des Farbstoffs in weniger reinem Zustand nieder.

Die Mittelfraktion ist unter dem Mikroskop einheit-

Digitized by Google

lich und besteht aus regelmäßigen dunkelroten Kügelchen, die wahrscheinlich von einer äußerst feinen, farblosen Kolloidhaut umgeben sind. Für die Krystallisation ist ein solches Präparat rein genug, für die Analyse haben wir seine fraktionierte Ausscheidung wiederholt.

Das amorphe Produkt, das nur, solange ihm Salzsäure anhaftet, hygroskopisch, sonst luftbeständig ist, eignet sich für viele Reaktionen besonders gut, weil es leichter löslich ist als das krystallisierte Chlorid. Es ist in Äthyl-, auch in Methylalkohol und in Wasser leicht löslich, und zwar in allen mit zuerst schön roter Farbe, die sich in einigen Minuten aufhellt. In absolutem Alkohol erfolgt die Entfärbung viel langsamer als bei Gegenwart von Wasser.

Beschreibung und Analyse von Cyaninchlorid.

Das feine Pulver des amorphen Salzes wird in der beschriebenen Weise unter Schütteln wieder in absolutem Alkohol aufgelöst, filtriert und mit einem Drittel seines Volumens an etwa 7 prozentiger wäßriger Salzsäure vermischt. Die Flüssigkeit bleibt, mit Filtrierpapier lose bedeckt, in flachen Schalen stehen. Sehr konz. Lösungen beginnen in einigen Stunden, mäßig konzentrierte nach einem Tage das Chlorid in regelmäßigen, gut ausgebildeten Krystallen von dunkelblauer Oberflächenfarbe und prächtigem Goldglanze abzuscheiden (0,34 g aus 0,41 g Pulver). Sie haben stets die Form rhombenförmiger Blättchen (Fig. 2), sie sind dünn und erscheinen daher in der Durchsicht unter dem Mikroskop grauviolett bis braungelb. Die Farbe ihres feinen Pulvers ist braunrot, der Strich beinahe schwarz.

Das Chlorid krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, die im Vakuumexsiccator abgegeben werden.

I. 0,23765 g verloren 0,01685 H_2O.
II. 0,27820 g „ 0,01980 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{28}H_{33}O_{17}Cl.3H_2O$	I	II
$3H_2O$	7,39	7,09	7,12

Digitized by Google

Die Substanz wird durch die Trocknung sehr hygroskopisch, es ist notwendig, diese unter sehr niedrigem Druck im Acetonbad zu vervollständigen und die Substanz für die Analyse mit Differenzwägung des Trocknungskölbchens in das Schiffchen abzufüllen. Chlorwasserstoff wird unter den Bedingungen der Trocknung

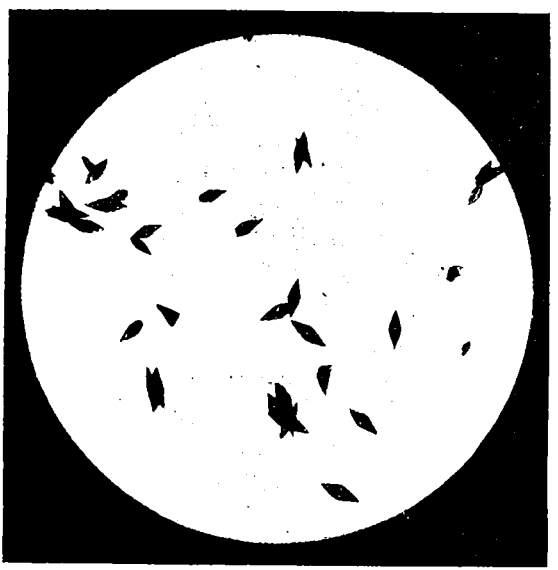


Fig. 2.

nicht abgegeben, auch nicht beim Waschen mit Alkohol oder Äther, aber ein Teil des Chlorwasserstoffs wird beim Waschen mit Wasser verloren. Das getrocknete Salz sintert im Röhrchen bei 196,5—197° und schmilzt bei 203—204° (korr.).

Amorphes Präparat.

I. 0,1635 g gaben 0,29395 CO_2 und 0,0750 H_2O.
II. 0,1047 g „ 0,02677 AgCl (nach Carius).
III. 0,0893 g „ 0,02297 AgCl (nach Carius).

Krystallisiertes Präparat.

IV. 0,1118 g gaben 0,20205 CO_2 und 0,0509 H_2O.
V. 0,1029 g „ 0,0222 AgCl (nach Carius).
VI. 0,1139 g „ 0,0234 AgCl (nach Carius).

Digitized by Google

	Ber. für	Gef.					
	$C_{28}H_{33}O_{17}Cl$	I	II	III	IV	V	VI
C	49,67	49,03	—	—	49,29	—	—
H	4,88	5,10	—	—	4,86	—	—
Cl	5,25	—	6,33	6,36	—	5,33	5,08

Das krystallisierte Cyaninchlorid ist fast unlöslich in Wasser, sehr schwer und langsam in kaltem Alkohol löslich, äußerst schwer in Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol. Auch in verdünnter Salzsäure löst es sich wenig, dagegen ziemlich leicht in verdünnter (etwa 7 prozentiger) Schwefelsäure. In Brunnenwasser löst es sich leicht, aber mit blauer Farbe infolge der Bildung von Kalksalz. Um die Reaktionen zu beobachten, löst man das Salz (besser das amorphe Präparat) in Wasser unter Zusatz von wenig Chlorwasserstoff.

In sauerer Lösung ist das rote Farbsalz vollkommen haltbar, auch lichtbeständig, in wäßriger Lösung wird es rasch entfärbt oder wenigstens stark aufgehellt, besonders rasch beim Verdünnen. Beim Ansäuern kehrt die rote Farbe wieder, und zwar quantitativ zufolge den colorimetrischen Bestimmungen.

Auch die farblose Modifikation ist sehr beständig, sie liefert noch nach langem Aufbewahren den Farbstoff zurück, und zwar erhält man auch bei vorsichtigem Eindampfen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung die rote, violette oder blaue Form des Cyanins wieder, je nachdem das farblose Glucosid aus der einen oder anderen durch Isomerisation hervorgegangen war. Durch Erwärmen des Cyaninchlorides mit absolutem Alkohol entsteht gleichfalls die farblose Lösung. Diese gibt mit Bleiacetat eine grüne Fällung und sie wird auf Zusatz von wenig Soda grüngelb, wahrscheinlich durch eine Beimischung von etwas blauem Farbsalz zum gelben Alkalisalz der isomeren Modifikation. Bei raschem Ansäuern schlägt die Farbe wieder in Rot um. Mit überschüssigem Natriumcarbonat, rascher mit Natronlauge, entsteht eine haltbare gelbe Lösung, die beim Ansäuern nicht mehr rot wird.

Digitized by Google

Das rote Farbsalz gibt bei Gegenwart von sehr wenig Chlorwasserstoff mit Eisenchlorid ein schönes Violett, in alkoholischer Lösung ein prachtvolles, sehr intensives Blau. Mit überschüssigem Eisenchlorid wird die Flüssigkeit mißfarbig, schließlich gelb.

Von Bleiacetat wird es quantitativ gefällt in schön violettblauen Flocken mit kupfrigem Schimmer. Das (aus dem Cyaninkalium dargestellte) Bleisalz gibt bei der Zersetzung mit Kohlensäure oder bei vorsichtiger Behandlung mit wenig Schwefelwasserstoff eine anscheinend primäres Bleisalz enthaltende schön blaue Lösung, die mit Alkohol fällbar ist. Mit überschüssigem Schwefelwasserstoff wird das Blei vollständig gefällt und der Farbstoff beim Eindunsten in seiner violetten Form erhalten.

Das Cyaninchlorid reagiert mit Alkalien stufenweise. Mit Calciumcarbonat (oder Silbercarbonat) erhalten wir eine schön violette Lösung, die sich besonders rasch entfärbt. Frisch wird sie mit Soda blau und gibt mit Bleiacetat die blaue Fällung; nach kurzem Stehen liefert sie ein grünes Bleisalz und wird nun noch gelbgrün oder gelb mit Natriumcarbonat. In festem Zustand erhielten wir das violette Glucosid beim Eindunsten seiner farblos gewordenen Lösung; es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Mit Natriumcarbonat wird die rote Cyaninlösung durch Violett hindurch schön kornblumenblau und bleibt, wenn man Überschuß von Soda vermeidet, eine halbe bis ganze Stunde beständig. Mit Alkalilauge verdirbt die Farbe rascher und wird gelb.

Von Zink und Essigsäure wird das Cyaninchlorid reduziert, von Natriumbisulfit wird es sofort ganz entfärbt und durch Säure quantitativ regeneriert.

Das Glucosid reduziert Fehlingsche Lösung gar nicht, nach Kochen mit Mineralsäure natürlich sehr stark.

Digitized by Google

Hydrolyse des Cyanins.

In der Kälte wird das Glucosid selbst von konz. Salzsäure sehr langsam gespalten, die Hydrolyse war nach 8 Tagen nicht beendet. In der Hitze verläuft sie rasch, wir fanden dafür 20 prozentige Salzsäure besonders geeignet.

1 g kristallisiertes Glucosid wird mit 300 ccm der Säure rasch zum Kochen und dann noch 3 bis höchstens $3^1/_2$ Minuten erhitzt. In einer Minute nach dem Beginn des Siedens ist die Substanz klar gelöst. Schon in der Hitze scheidet sich die Hauptmenge des Cyanidinchlorides in prächtigen Nadeln aus, die nach dem Erkalten von der sehr hellen Mutterlauge abfiltriert, mit 20 prozentiger Salzsäure gut ausgewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden.

Im Filtrat haben wir die Glucose nach dem Verfahren von G. Sonntag[1]) und von G. Bertrand[2]) bestimmt. Das dafür angewandte Glucosid war hochvakuumtrocken.

I. 0,1238 g Glucosid gaben 0,0630 Glucose.
II. 0,2126 g „ „ 0,1123 „ .
III. 0,2126 g „ „ 0,1148 „ .
IV. 0,22105 g „ „ 0,11513 „ .

	Ber. für	Gef.			
	$C_{23}H_{33}O_{17}Cl$	I	II	III	IV
$2C_6H_{12}O_6$	53,2	50,9	52,9	54.0	52,1

Für die polarimetrische Bestimmung war die Zuckerlösung zu verdünnt, das Drehungsvermögen stimmte so genau, als es zu erwarten war, für Traubenzucker. Wir haben diesen mittelst des Osazons identifiziert, welches bei 195° sinterte und scharf bei 205° schmolz.

Auch die Ausbeute an Farbstoff stand in Einklang mit der Bildungsgleichung des Cyanidins.

Zu den abfiltrierten Krystallen des Chlorids kam

[1]) Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **19**, 447 (1903).
[2]) Bull. soc. chim. [3] **35**, 1285 (1906).

Digitized by Google

für die quantitative Bestimmung noch eine kleine Menge (1—2 mg) aus der zuckerhaltigen Mutterlauge hinzu, indem wir sie mit Amylalkohol ausschüttelten und ihn zur Trockne verdampften.

I. 0,2126 g Glucosidsalz gaben 0,118 g Cyanidinchlorid (lufttrocken).
II. 0,22105 g Glucosidsalz gaben 0,11295 g Cyanidinchlorid (vakuumtrocken).

Die berechnete Ausbeute ist 52,1, die gefundene 55 und 51 Proz.

Cyanidinchlorid.

Der Farbstoff krystallisiert in schönen, lebhaft metallglänzenden, langen Nadeln (Fig. 3), die man als

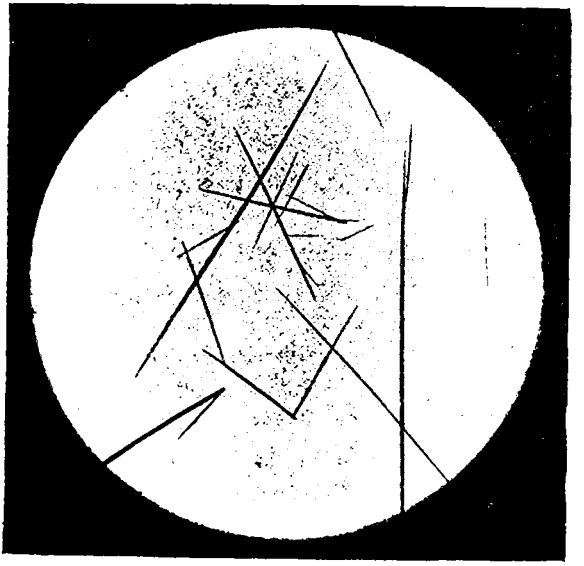


Fig. 3.

Wachstumsformen sehr langgezogener rhombenförmiger Blättchen beobachtet. In weniger reinem Zustand, z. B. bei der Gewinnung aus amorphem Cyanin neigt das

Digitized by Google

Chlorid dazu, sichel- und haarartig gebogene Formen zu bilden. Unter dem Mikroskop sind die Krystalle braunrot, auch das Pulver ist braunrot, der Strich dunkelviolett. Beim Erwärmen im Schmelzpunktsapparat sintert die Substanz und zersetzt sich allmählich; sie schmilzt beim Eintauchen in ein Bad von 220° sofort, von 218° allmählich unter Zersetzung, beim Einführen in ein Bad von 200° und weiterem Erhitzen erfolgt Zersetzung ohne Schmelzen.

Das Cyanidinchlorid enthält kein Krystallwasser, es ist luftbeständig und bleibt auch im Hochvakuum beim Erwärmen im Acetonbad unverändert; hingegen verliert es Chlorwasserstoff an Wasser.

0,11280 g gaben 0,22560 CO_2 und 0,04045 H_2O.
0,10765 g „ 0,04210 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl$	Gef. I	II
C	54,47	54,55	—
H	3,69	3,98	—
Cl	10,07	—	9,67

Bei zwei weiteren Darstellungen wurde der Kohlenstoffgehalt des Chlorids zu niedrig (C 52,82, H 3,79 und C 53,15, H 3,82) und in entsprechendem Maße bei einer Bestimmung der Chlorgehalt zu hoch gefunden (Cl 12,70). Um die Zusammensetzung des Cyanidins festzustellen, ist daher noch eine eingehendere Nachprüfung der Analyse erforderlich, die wir in dieser gemeinsamen Arbeit nicht mehr ausführen können.

Das Cyanidinchlorid ist in Alkohol, auch in Methylalkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich mit wunderschöner violettroter Farbe, aber sehr schwer löslich, selbst in der Hitze, in verdünnter und in mäßig konz. Salzsäure. Man erhält z. B. mit 20 prozentiger Salzsäure nur eine 0,001 prozentige Lösung. Das Chlorid läßt sich daher gut umkrystallisieren durch Auflösen in Alkohol, Vermischen mit dem halben Volumen 7 prozentiger Salzsäure und Abdampfen des Alkohols. Auch

Digitized by Google

aus Alkohol allein krystallisiert das Salz schon bei mäßig raschem Eindampfen der Lösung.

Das Sulfat ist gleichfalls schwer löslich und scheidet sich aus der warmen Lösung in 7 prozentiger Schwefelsäure beim Erkalten reichlich in Krystallen ab. Ferner zeichnet sich das überchlorsauere Salz, das sich in Alkohol sehr leicht löst und beim Eindunsten abscheidet, durch große Krystallisationskraft aus; es bildet Drusen schöner dunkelroter Prismen.

Aus seiner saueren (schwefelsauren) Lösung läßt sich der Farbstoff gar nicht mit Äther, Essigester, Chloroform oder Benzol ausschütteln, ausschließlich, und zwar quantitativ mit Amylalkohol. Auch das krystallisierte Cyanidinchlorid ist in Amylalkohol löslich mit schön violettstichig roter Farbe, die beim Auswaschen mit Wasser und sofort mit Alkaliacetat in schönes Violett umschlägt. Schüttelt man die violette Lösung mit etwas Soda, so geht der Farbstoff mit schön blauer Farbe vollständig in die wäßrige Schicht. In der amylalkoholischen Lösung, namentlich einer feuchten, ist der Farbstoff nicht haltbar; in einigen Tagen wird sie braungelb bis braun.

Die Verbindungen mit den Mineralsäuren gehen unter verschiedenen Bedingungen durch Verlust der Säure in den violetten Farbstoff über, der in Alkohol leicht, in Amylalkohol in der Hitze ziemlich leicht, in Aceton auch warm sehr schwer löslich ist. Auch in kaltem Eisessig löst er sich schwer, warmes Wasser wird etwas angefärbt. Die konz. alkoholische Lösung des Cyanidinchlorides gibt beim Versetzen mit viel Wasser in der Wärme eine Ausscheidung der dunkelvioletten Flocken.

Mit Natriumcarbonat liefert das Chlorid in verdünntem Alkohol über Violett eine schöne blaue Lösung (nur dann eine grüne, wenn die farblose Modifikation zugegen ist), mit Kaliumacetat in Alkohol entsteht eine violettblaue Fällung.

Mit Bleiacetat gibt das Cyanidin einen blauen

Digitized by Google

Niederschlag, mit wenig Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung eine wunderschöne und beständige, sehr intensive blaue Färbung; in 30 prozentigem Alkohol ist die Eisenchloridreaktion violett. Mit überschüssigem Reagens wird die Flüssigkeit mißfarbig, dann farblos, weiterhin gelb.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure spaltet Cyanidin kein Methyl ab; die Substanz bleibt als Jodhydrat unverändert.

Von Oxydationsmitteln wird der Farbstoff leicht angegriffen, Salpetersäure verwandelt ihn in eine schön krystallisierende, in Wasser und Äther lösliche Verbindung, die gelb ist und intensiver gelbe Alkalisalze bildet.

Isomerisation zur farblosen Modifikation. Das Cyanidin wird schwerer als Cyanin isomerisiert und die Rückverwandung der farblosen Form erfolgt auch viel schwieriger. Wenn die Lösung des Chlorids in viel Alkohol mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt und einige Minuten gekocht oder besser $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde im Wasserbad von 85° erwärmt wird, so hellt sich die Flüssigkeit auf und wird schwach braungelb. Nur sehr langsam tritt diese Umwandlung in der Kälte ein. Die Lösung wird auf Zusatz von Mineralsäure nicht rot. Erst wenn man sie mit etwas Salzsäure einige Minuten kocht, kehrt die Farbe quantitativ wieder.

Die entfärbte Lösung gibt mit Soda ein schönes und bleibendes Gelb.

Die farblose Modifikation ist ätherlöslich und nicht erheblich basisch; sie läßt sich nämlich auch aus stark sauerer Lösung vollständig ausäthern. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleiben farblose Krystalle, die beim Kochen mit verdünnter Säure eine intensiv rote Lösung geben. Läßt man indessen die entfärbte alkoholisch-wäßrige Lösung oder ihren ätherischen Auszug längere Zeit stehen, so ist eine zweite, in größeren Nadeln krystallisierende Verbindung entstanden, die nicht mehr den roten Farbstoff zurückbildet. Diese Unbeständigeit der

Digitized by Google

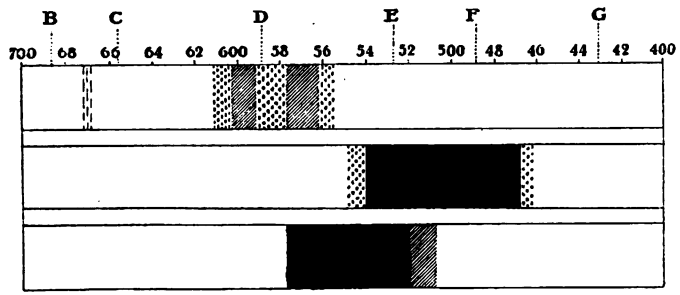
farblosen Form ist durch eine freie Hydroxylgruppe bedingt, welche im Cyanin mit Zucker verbunden war.

Eine interessante Umwandlung erleidet das Cyanidin, wenn wir seine alkoholische Lösung mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd anstatt mit Wasser erwärmen. Nach der Entfärbung setzen wir einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu und erhitzen im Wasserbad weiter. Die Flüssigkeit wird gelb, durch Extrahieren mit Äther läßt sich ein Produkt isolieren, das schöne, hellgelbe Krystalle bildet und mit Alkalien tief gelbe Lösungen liefert.

Absorptionsspektra (Fig. 4).

a) *Das blaue Cyaninsalz.*

Von dreimal umgefälltem Alkalisalz, dessen Reinheitsgrad 25 war, wurden 0,01324 g in 25 ccm 16 pro-



I. Cyaninkalium 2,5 mm
II. Cyaninchlorid 2,5 mm
III. Cyanidinchlorid 2,5 mm

Fig. 4.

zentiger Natriumchloridlösung aufgelöst; 1 Mol ist in 5000 Litern enthalten.

Das Spektrum zeigt einen unscharf begrenzten schwachen Streifen im Rot und die Hauptabsorption im Orange und Gelb bis in die grüne Region hinein. Dieses breite Band teilt sich in dünnerer Schicht in zwei Streifen; gegen Violett hin ist es sehr unscharf begrenzt.

Digitized by Google

Schicht in mm	2,5	5	10
Band I	Schatten bei etwa 670	etwa 681.5 — — 663	etwa 683 — 656
„ II	611.602 — — 593..	626..618 —	633..629 —
„ III	577 — — 562.556	549.521	521..514

Reihenfolge nach der Intensität: III, II, I.

b) *Cyaninchlorid.*

Vom krystallwasserhaltigen Chlorid wurden 0,01461 g in 50 ccm 7 prozentiger Schwefelsäure gelöst, d. i. 1 Mol in 2500 Litern.

Die Absorption besteht in einem gegen Violett hin sich ganz allmählich verlierenden breiten Bande, welches einen großen Teil des grünen und das blaue Gebiet einnimmt.

Schicht in mm	2,5	5
	549.540 — 467.462	561.553 — 448

c) *Cyanidinchlorid.*

0,00705 g in 50 ccm Alkohol, d. i. 1 Mol in 2500 Litern.

Das breite Band ist gegen Rot hin verschoben, so daß es in der gelben Region beginnt und bis in die blaue hineinreicht. Auf dieser Seite verflacht die Absorption allmählich ohne scharfe Begrenzung.

Schicht in mm	2,5	5	10
	577 — 520 ... 507	583 — 486	589 — 474

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.

Einige Beiträge zur Kenntnis organischer Radikale.

XVIII. Über ditertiäre Hydrazine;

von *Heinrich Wieland* und *Carl Müller*.

(Eingelaufen am 9. Oktober 1913.)

I. Über die Dissoziation des Tetraanisylhydrazins.

Der eine von uns hat im vorigen Jahr gemeinsam mit H. Lecher dieses ditertiäre aromatische Hydrazin beschrieben[1]), das vor allen anderen die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade in das freie Radikal des Dianisylstickstoffs, $(H_3C.O.C_6H_4)_2N$, dissoziiert zu sein. Die Dissoziationsfähigkeit äußerte sich einmal darin, daß die bei tiefen Temperaturen nahezu farblose Lösung des Hydrazins beim vorsichtigen Erwärmen intensiv grün wurde, um dann beim Abkühlen wieder in der Farbe zurückzugehen, und weiter in der großen Geschwindigkeit, mit der schon in der Kälte die Umsetzung mit zwei anderen Radikalen, mit *Triphenylmethyl* und mit *Stickoxyd* vor sich ging. Einer sehr charakteristischen Diagnose auf Dissoziation farbloser Substanzen in farbige Einheiten, auf die Piccard[2]) aufmerksam gemacht hat, konnte Tetraanisylhydrazin damals nicht unterzogen werden. Wir meinen damit die Erscheinung, daß zwei Lösungen, die gleiche Substanzmengen enthalten, bei verschiedenem Verdünnungsgrad entgegen dem Gesetz von Beer verschieden stark absorbieren, wenn das durch-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2600 (1912).

[2]) Diese Annalen 381, 347 (1911).

Digitized by Google

fallende Licht in beiden Fällen durch den gleichen Querschnitt geht. Die verdünntere Lösung muß eine größere Anzahl dissoziierter, farbiger Moleküle enthalten und daher dunkler erscheinen. Dieses „colorimetrische Verdünnungsgesetz" von Piccard hat sich jetzt auch auf das Tetraanisylhydrazin anwenden lassen, nachdem in der Zwischenzeit Piccard ein für derartige Zwecke sehr geeignetes Colorimeter konstruiert hat, in dem wir dank dem freundlichen Entgegenkommen des Erfinders unser Hydrazin prüfen konnten. Die Versuche haben, wie zu erwarten stand, den absolut objektiven Beweis für die Dissoziation des Tetraanisylhydrazins in die freien Radikale des grünen Dianisylstickstoffs erbracht.

Eine 0,05 prozentige Benzollösung war z. B. 3,2 mal so stark dissoziiert als eine Lösung von 0,3 Proz., 3,9 mal so stark als eine Lösung von 0,6 Proz. In einer Lösung von 0,08 Proz. war der Dissoziationsgrad des Hydrazins 2,4 mal so groß als in einer 0,35 prozentigen Lösung, und 2,0 mal so groß als in einer Lösung von 0,175 Proz.

Eine genaue Ausmittelung der Dissoziationskonstanten war wegen der raschen Veränderung des gelösten Dianisylstickstoffs nicht ausführbar.

II. Über Triphenylmethyl.

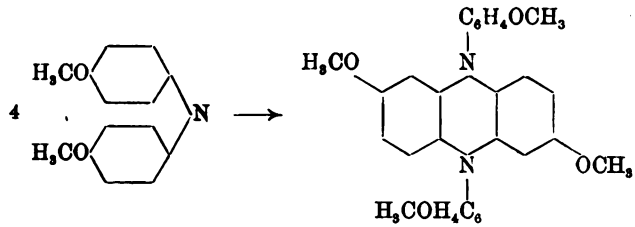
Während Radikale, wie NO und NO_2 keine intermolekulare Zersetzung erleiden, verändern sich die bisher bekannt gewordenen wasserstoffhaltigen Radikale nach der von dem einen von uns aufgestellten Regel[1]) in der Weise, daß eine Disproportionierung unter Abgabe von Wasserstoff stattfindet. Hydroxyl zersetzt sich zu Wasser und Sauerstoff: $2OH \rightarrow O + H_2O$. Zwei Moleküle Diäthylstickstoff geben Diäthylamin und Äthylidenäthylamin:

$$2(H_5C_2)_2N \rightarrow (C_2H_5)_2NH + C_2H_5N{=}CH.CH_3.$$

[1]) Diese Annalen **381**, 202 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2550 (1911); diese Annalen **392**, 129 (1912).

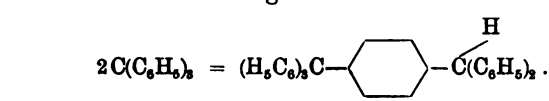
Digitized by Google

Dianisylstickstoff setzt sich intermolekular zu Dianisylamin und Dianisyldihydroanisazin um:



$$+ 2HN(C_6H_4OCH_3)_2.$$

Beim Triphenylmethyl waren als Produkte dieser Selbstzersetzung einerseits Triphenylmethan, andererseits Phenylfluoren oder das noch nicht bekannte Diphenyldihydroanthracen (entsprechend dem Azin aus dem Diarylstickstoff) zu erwarten. Indessen gelang es uns nicht, als wir Triphenylmethyl für sich oder in hochsiedenden Lösungsmitteln längere Zeit auf etwa 150° erhitzten, eine dieser Verbindungen zu isolieren. Außer Triphenylmethan wurde nur das stabile Dimere des Triphenylmethyls, das p-Benzhydryltetraphenylmethan von Ullmann und Borsum gefunden.



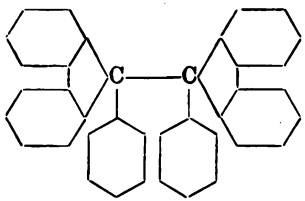
Amorphe, nicht entwirrbare Substanzen machten den Rest des Reaktionsgemisches aus.

Inzwischen ist es Schmidlin und Garcia-Banús[1]) geglückt, die Selbstzersetzung des Triphenylmethyls bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichen, indem sie die katalytische Mitwirkung des Lichtes zu Hilfe nahmen. Sie erhielten nach 45 tägiger Einwirkung diffusen Lichtes auf die Benzollösung von Triphenylmethyl eine glatte Umsetzung zu Triphenylmethan und Dibiphenylendiphenyläthan. Die Radikalveränderung verläuft also im Prinzip nach der oben angeführten Regel, mit dem ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1344 (1912).

Digitized by Google

zigen Unterschied, daß bei der Disproportionierung 2 At. Wasserstoff von *einem* Molekül Triphenylmethyl abgegeben werden.



Wir haben den Versuch von Schmidlin und Garcia-Banús bei der Nachprüfung bestätigen können und finden in ihrem wichtigen Resultat auch die Erklärung für unsere Mißerfolge. Bei höherer Temperatur dissoziiert eben auch das Dibiphenylen-diphenyläthan[1]), die freien Radikale zersetzen sich oder treten mit noch vorhandenem Triphenylmethyl zusammen, so daß ein Gemenge verschiedenartiger Stoffe sich bilden muß.

Immerhin haben wir bei der Zersetzung des Triphenylmethyls in den siedenden *Xylolen* eine Beobachtung gemacht, die einen neuen Beitrag für die große Reaktionsfähigkeit des Kohlenwasserstoffradikals liefert. Während in reinem *m-Xylol* nur die obenerwähnten Reaktionsprodukte entstanden, ließen sich bei Anwendung von *o-* und *p-Xylol* zwei isomere Kohlenwasserstoffe isolieren, die durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Eigenschaften als *Xylyltriphenylmethan* erkannt wurden. Hier hat also eine Reaktion zwischen Triphenylmethyl und Xylol im Sinne der folgenden Gleichung stattgefunden:

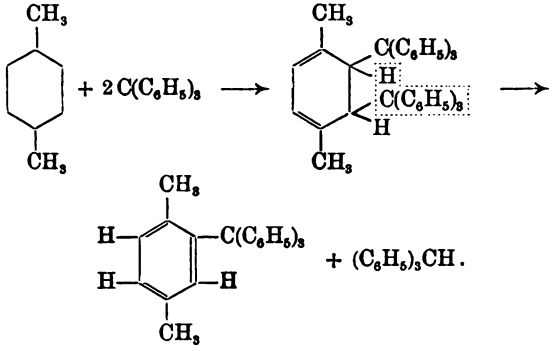
$$2(C_6H_5)_3C + C_6H_4(CH_3)_2 = (C_6H_5)_3C—C_6H_3(CH_3)_2 + (C_6H_5)_3CH.$$

Von den verschiedenen Möglichkeiten, den Gang dieser Reaktion zu erklären, bevorzugen wir die, daß primär 2 Mol. Triphenylmethyl an eine Doppelbindung des Xylolmoleküls sich anlagern, von denen das eine

[1]) Schlenck, Herzenstein und Weickel, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1754 (1910).

Digitized by Google

wieder als Triphenylmethan abgespalten wird, daß also eine „Triphenylmethylierung" des Xylolkerns stattfindet.



Wir haben die Absicht die Anlagerung von Triphenylmethyl auch an gewöhnliche Kohlenstoffdoppelbindungen zu untersuchen.

Die aus 35 g Triphenylchlormethan mittelst Zink nach Gomberg erhaltene Triphenylmethyl-Essigesterverbindung wurde in 50 g *o-Xylol* gelöst und unter Kohlendioxyd zu lebhaftem Sieden erhizt. Nach dem Verdampfen des Essigesters wurde 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Bereits nach 3 Stunden war das Triphenylmethyl-Spektrum verschwunden. Die Lösung blieb auch nach längerem Stehen an der Luft klar granatrot und schied keinen Niederschlag ab. Sie wurde nun auf dem Wasserbad im Vakuum möglichst von Xylol befreit, der zähe, dunkelrote Rückstand wurde in 25 ccm heißem Benzol gelöst. Beim Stehen über Nacht hatten sich große, gelbe Krystallnadeln und ein ebenso gefärbter feiner Niederschlag abgeschieden (5,3 g).

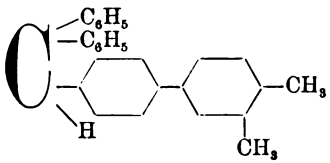
Der gesamte Niederschlag wurde mit Gasolin verrieben, wobei 0,8 g eines weißen Pulvers ungelöst blieben. Durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol, dann nochmals aus Alkohol konnte es in prächtig schillernden Flittern vom Schmelzp. 165—168° erhalten werden. Unter dem Mikroskop waren dünne, rechteckige, an den Ecken schräg abgeschnittene Blättchen zu sehen.

Digitized by Google

0,1048 g gaben 0,3565 CO_2 und 0,0667 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}$	Gef.
C	93,05	92,78
H	6,95	7,12

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Gasolin und Ligroin, leichter wird sie von heißem Alkohol aufgenommen, sehr leicht von Benzol. Am besten läßt sie sich aus Alkohol umkrystallisieren. Im Vakuum kann sie wie Tetraphenylmethan unzersetzt destilliert werden. Der Körper zeigt keine Halochromie, sondern löst sich in konz. Schwefelsäure farblos. Auf Zusatz eines Körnchens Bichromat färbt sich die Lösung intensiv gelb. Diese Reaktion hat uns anfangs daran denken lassen, es könne ein Derivat des Triphenylmethans mit der Xylylgruppe an einem Benzolkern, z. B. von der Formel



vorliegen. Eine Prüfung ergab jedoch, daß reines, destilliertes Tetraphenylmethan die gleiche Farbreaktion zeigt, so daß der neue Kohlenwasserstoff zweifellos als Dimethyltetraphenylmethan anzusprechen ist.

Der in Gasolin lösliche Teil des ursprünglichen gelben Niederschlags bestand der Hauptsache nach aus *Triphenylmethan.* Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in sehr schönen farblosen, rechteckigen Tafeln erhalten vom Schmelzp. 91—93°, die Mischprobe mit reinem Triphenylmethan ergab keine Depression.

Zur Gewinnung weiterer Mengen des Xylylkohlenwasserstoffs wurde die Benzolmutterlauge des ursprünglichen gelben Niederschlags mit viel Alkohol versetzt, wobei sie 4,1 g eines hellgelben, flockigen Niederschlags fallen ließ, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Durch nochmaliges Lösen in Benzol und Zusatz

Digitized by Google

von $^1/_4$ des Volumens Alkohol wurde er zunächst von amorphen Produkten getrennt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in Form von schillernden Krystallblättchen vom Schmelzp. 164—168° erhalten.

Aus dem Eindampfrückstand der Mutterlauge der zweiten Krystallisation (8,7 g) wurden durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei $^1/_2$ mm Druck noch 6,5 g fast reines Triphenylmethan und 1,2 g Xylylkohlenwasserstoff gewonnen. Im Kolben blieb ein dunkelrotes Harz zurück, dessen weitere Untersuchung als ergebnislos aufgegeben werden mußte.

Der *Versuch mit p-Xylol* wurde in der gleichen Weise und mit denselben Mengenverhältnissen angestellt wie der mit o-Xylol. Die Lösung war nach dem Verkochen viel heller gefärbt. Auch die Aufarbeitung geschah genau so, wie oben mitgeteilt, so daß sich eine nochmalige Darstellung erübrigt. Der dabei gewonnene Kohlenwasserstoff unterschied sich von dem aus o-Xylol erhaltenen äußerlich nur wenig. Unter dem Mikroskop waren lange Prismen zu sehen. Er schmolz schärfer als der isomere Körper bei 158—159°. Die Analyse stimmt ebenfalls auf einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{27}H_{24}$.

0,1739 g gaben 0,5921 CO_2 und 0,1080 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}$	Gef.
C	93,05	92,86
H	6,95	6,95

Eine Molekulargewichtsbestimmung mit nicht umkrystallisierter Substanz ergab M = 303 anstatt 348.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim o-Xylylkohlenwasserstoff, nur in Alkohol löst er sich bedeutend schwerer. Die Gelbfärbung mit Bichromat in konz. schwefelsaurer Lösung gibt er ebenfalls wie Tetraphenylmethan.

Von den Zersetzungsversuchen, die wir mit Triphenylmethyl in anderen Lösungsmitteln unter Abschluß von Luft anstellten, sei zur Charakteristik nur der Ver-

Digitized by Google

such mit m-Xylol erwähnt. Das Triphenylmethyl wurde 2 Stunden in diesem Lösungsmittel unter Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes einmal durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, ein zweites Mal durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei 10 mm Druck durchgeführt. Die Produkte der Reaktion, wie sie nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels erhalten wurden, stellten einen zähen, orangegelben Sirup dar, der nur sehr schwierig und immer nur zu einem geringen Teil zur Krystallisation zu bringen war. Stets war darin ein lebhaft orangeroter, grünfluorescierender Stoff von außerordentlicher Lichtempfindlichkeit enthalten. Die Isolierung des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum, dessen Entstehung wir oben angeführt haben, geschah in folgender Weise: Die bei der Destillation des Reaktionsproduktes zwischen 240—340° übergegangene Fraktion wurde mit Benzol angerieben und der ungelöste, farblose Rückstand abgesaugt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Benzol, dem man soviel heißen Alkohol zusetzte, daß noch kein bleibender Niederschlag entstand, wurde der Körper in farblosen, rechteckigen, zum Teil lanzettförmig abgeschnittenen Täfelchen erhalten vom Schmelzp. 222—226°. Durch Mischprobe und Verhalten gegen konz. Schwefelsäure (keine Halochromie) erwies er sich als identisch mit dem Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum, p-Benzhydryltetraphenylmethan (Schmelzp. 225°).

Die Hydrierung des Triphenylmethyls und des Triphenylmethylperoxyds.

Während man nach dem sonstigen ungesättigten Verhalten des Triphenylmethyls erwarten sollte, daß es sich leicht zu Triphenylmethan reduzieren lasse, zeigt die Substanz nascierendem Wasserstoff gegenüber in einigen Fällen große Unempfindlichkeit. Zwar ist es Gomberg gelungen, das Radikal mit Zinkstaub und Eis-

Digitized by Google

essig zu Triphenylmethan zu reduzieren.[1]) Jedoch zeigten Schlenk und L. Mair, daß bei Behandlung einer Triphenylmethyllösung mit Natrium und Wasser und mit Aluminiumamalgam fast gar kein Trimethylmethan erhalten wird, sondern das Triphenylmethyl unverändert bleibt.[2]) Dieselbe Verbindung, die spontan Sauerstoff aufnimmt und Halogen addiert, zeigt sich also diesen kräftigen Reduktionsmitteln gegenüber vollkommen indifferent. Es war daher nicht ohne Interesse, das Verhalten des Triphenylmethyls bei der katalytischen Reduktion mittelst Palladiumschwarz zu prüfen. Es zeigte sich, daß das Triphenylmethyl in Benzollösung schon in der Kälte sehr schnell Wasserstoff aufnimmt. 3 g konnten auf diese Weise in $1^1/_2$ Stunden glatt zu Triphenylmethan reduziert werden. Die geschwächte Valenz im Hexaphenyläthan verhält sich hier also wie die Äthylendoppelbindung.

40 ccm einer 7,5 prozentigen Lösung von Triphenylmethyl in thiophenfreiem Benzol wurden in der von Willstätter und Hatt beschriebenen Schüttelvorrichtung[3]) mit 0,2 g Palladiumschwarz und Wasserstoff geschüttelt. Um die Triphenylmethyllösung unter Ausschluß von Luft in die Birne einführen zu können, war an der letzteren ein seitliches Ansatzrohr angeschmolzen. In $1^1/_2$ Stunden wurden etwa 225 ccm Wasserstoff aufgenommen ($t = 24^0$). Nach dieser Zeit war das Triphenylmethylspektrum verschwunden. Nun wurde vom Palladium abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad eingeengt. Es konnten so 3 g Triphenylmethan erhalten werden, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzp. 91—92° gebracht wurden.

Im Anschluß an diesen Versuch prüften wir noch die Wirkung desselben Reduktionsmittels auf *Triphenylmethylperoxyd* in Eisessig. Obgleich sich das Dissoziations-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 381 (1903).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1174 (1911).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1471 (1912).

Digitized by Google

gleichgewicht bei dieser Verbindung erst bei höherer Temperatur merkbar nach der Seite des freien Radikals hin verschiebt[1]), gelang es doch das Peroxyd bis zum Triphenylmethan zu reduzieren.

$$(H_5C_6)_3C{-}O \quad O{-}C(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2\,C(C_6H_5)_3OH + 4\,H \longrightarrow 2\,C(C_6H_5)_3H + 2\,H_2O\,.$$
$$\qquad\quad H \quad H$$

Triphenylcarbinol, was dabei als Zwischenprodukt auftreten muß, konnte nicht beobachtet werden, da es anscheinend gegenüber dem ungelösten Peroxyd der Reduktion viel schneller anheimfällt als letzteres. Die Hydrierung verlief zwar in ziemlich langsamem Tempo, denn bei Anwendung von 0,5 g Palladiumschwarz wurden in 3 Stunden nur zirka 25 ccm Wasserstoff aufgenommen. Der Grund hierfür wird aber wohl hauptsächlich in der geringen Löslichkeit des Peroxyds in Eisessig zu suchen sein.

Eine Suspension von 2,6 g reinem, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierten Triphenylmethylperoxyd in 50 ccm Eisessig, das zur Beseitigung von Spuren von Schwefelkohlenstoff — Vergiftung des Katalysators — mit Äther ausgezogen war, wurde mit 0,5 g Palladium bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden etwa 8 ccm Gas in der Stunde absorbiert. Nach 22 Stunden wurde die Hydrierung unterbrochen, von Palladium und unangegriffenem Peroxyd abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es ließen sich so 0,57 g Triphenylmethan gewinnen, die aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 92—93° krystallisierten. Mischprobe mit reinem Triphenylmethan schmolz ebenfalls bei 92°.

Man konnte daran denken, daß sich *Triphenylmethyl* und *Diphenylketen*, diese beiden so außerordentlich reaktionsfähigen Verbindungen, zu *Octophenylbutanon* vereinigen würden.

$$2(C_6H_5)_3C + (C_6H_5)_2C{=}CO \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}\underset{(C_6H_5)_2}{C}{-}CO{-}C(C_6H_5)_3\,.$$

[1]) Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2550 (1911).

Digitized by Google

Wir haben daher unter vollkommenem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit frisch dargestelltes Diphenylketen mit einer Benzollösung reinen, überschüssigen Triphenylmethyls zusammengebracht. Aber weder bei Zimmertemperatur, noch bei zehnstündigem Erhitzen auf 60 bis 70° fand eine Vereinigung statt; es wurden aus dem Gemisch das Keten als Diphenylessigsäure, Triphenylmethyl als Peroxyd wiedergewonnen.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit eine Beobachtung erwähnen, die wir mit dem Diphenylketen gemacht haben. Beim Erhitzen der reinen Verbindung im zugeschmolzenen Rohr auf 120° geht die Farbe der orangegelben Substanz in ein tiefes Orangerot über. Es findet also eine sehr starke Änderung der Absorptionsverhältnisse mit der Temperatur statt, eine Erscheinung, die bei reinen (d. h. nicht gemischten bzw. gelösten) Stoffen nicht allzu häufig und und in dieser Stärke unseres Wissens sonst überhaupt nicht vorkommt.[1]) Unsere Hoffnung, den Übergang

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}O \longrightarrow (C_6H_5)_2C{-}C{=}O$$

in einem charakteristischen Bandenspektrum, wie es die bisher bekannten Methyle zeigen, ausgedrückt zu finden, hat sich nicht erfüllt.

---

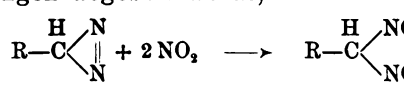
[1]) z. B. ist Azomethan nach Thiele [Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2579 (1909)] bei 0° „deutlich, aber sehr schwach gelblich, bei — 78° verschwindet die Farbe *fast* vollkommen."

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf aliphatische Diazoverbindungen und auf Tetrazene;

von *Heinrich Wieland* und *Curt Reisenegger.*

In früheren Arbeiten über die Addition der höheren Stickstoffoxyde hat der eine von uns wiederholt auf die große Ähnlichkeit hingewiesen, die N_2O_3 und namentlich N_2O_4 in ihrer Reaktionsweise vielfach mit den Halogenen zeigen.[1]) Man durfte daher erwarten, daß die Reaktion zwischen aliphatischen Diazokörpern und Stickstoffdioxyd eine allgemeine Methode zur Darstellung von Dinitroverbindungen abgeben werde,



geradeso, wie man mit Halogen die entsprechenden Dihalogenide gewinnt. Dies ist in der Tat der Fall. Wir haben aus *Diazoessigester* und Stickstoffdioxyd in befriedigender Ausbeute den *Dinitroessigester*, aus dem *Diazodesoxybenzoin* über die äußerst empfindliche Benzoylverbindung *Phenyldinitromethan*, und endlich in glatter Umsetzung aus *Diazofluoren* das noch unbekannte *9-Dinitrofluoren* gewonnen. Dabei muß man nur die Anordnung beobachten, daß die Lösung des Stickstoffdioxydes (in Benzol) zu der des Diazokörpers fließt, nicht umgekehrt, da sonst Spuren von Salpetersäure, die sich nur mit ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln ausschließen lassen, die Diazoverbindung einfach katalytisch zersetzen.

Für die *Tetraaryltetrazene* hat der eine von uns vor einigen Jahren nachgewiesen[2]), daß sie durch Brom gleich den aliphatischen Diazokörpern den Azostickstoff verlieren und dabei zuerst in Diarylbromamine übergehen,

[1]) Vgl. dazu Habilitationsschrift, München 1904, S. 50.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3498 (1908).

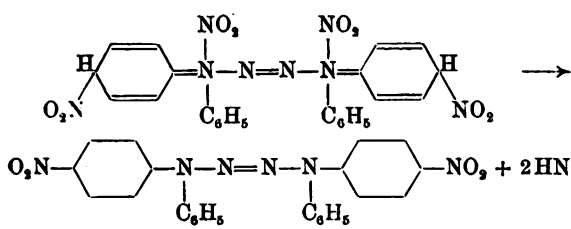
Digitized by Google

$$(R)_2N{-}N{=}N{-}N(R)_2 \xrightarrow{Br_2} 2(R)_2NBr + N_2,$$

die sich aber alsbald weiter umsetzen. Wir erhofften mit Stickstoffdioxyd einen gleichartigen Verlauf der Reaktion und damit die Möglichkeit einer Synthese für die auf anderen Wegen vergeblich angestrebten Diarylnitramine.

$$(R_2)N{-}N{=}N{-}N(R)_2 \xrightarrow{2NO_2} 2(R_2)N{-}NO_2 + N_2.$$

Es wurde jedoch in diesem Falle kein Stickstoff abgespalten, vielmehr endigte die Reaktion in einer glatten Nitrierung zweier symmetrisch stehender Benzolkerne. Als erstes Reaktionsprodukt gewahrt man in der Lösung eine tief dunkelgrüne Additionsverbindung, ganz analog wie beim Tetraphenylhydrazin. Wir schreiben ihm die gleichartige Konstitution zu, wie sie den farbigen Säureadditionsprodukten der Tetraarylhydrazine und der Tetraaryltetrazene gegeben worden ist, und nehmen an, daß hier die Substitutionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit des molekularen Zerfalls übertrifft.



Diazoessigester und Stickstoffdioxyd.

Eine Lösung von 5 g Diazoessigester in 20 ccm Benzol läßt man in eine Lösung von 4 g Stickstoffdioxyd (= 1 Mol. N_2O_4) in 15 ccm Benzol unter Kühlung tropfen. Bei jedem Tropfen erfolgt eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem alles zugegeben ist, wird die benzolische Lösung zur Entfernung der nitrosen Gase mit Wasser ausgeschüttelt, wobei sich das Waschwasser gelb färbt, da ein Teil des gebildeten Dinitroessigesters in seiner Aciform in Lösung geht. Die getrocknete Benzollösung wird tropfenweise mit 15prozentigem methyl-

Digitized by Google

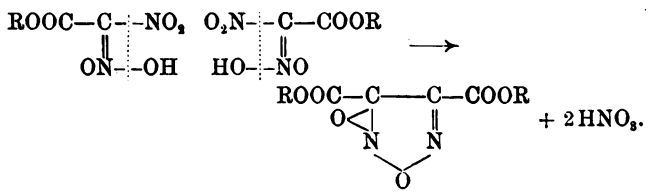
alkoholischen Ammoniak versetzt. Hierbei scheiden sich 1,1 g eines hellfarbigen Körpers ab, der aus wenig Methylalkohol und der dreifachen Menge Benzol in schwefelgelben Nadeln krystallisiert. Er ist das Ammoniumsalz des Dinitroessigesters.[1])

0,2488 g gaben 49,8 ccm Stickgas bei 21° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_9N_3O_6$	Gef.
N	21,54	21,68

Das Silbersalz des Dinitroessigesters, durch doppelte Umsetzung des Ammonsalzes mit Silbernitrat zu erwarten, ist in Wasser löslich.

Die Ausbeute an Ammonsalz läßt sich erhöhen, wenn man an Stelle der Ammoniaklösung getrocknetes Gas verwendet, das man unter guter Kühlung langsam in die Benzollösung einleitet. — Neben Dinitroessigester entsteht bei der Reaktion in reichlicher Menge der *Furoxandicarbonester*, dessen Bildung aus Dinitroessigester schon von den genannten Autoren beobachtet worden ist.[2]) Dabei treten 2 Mol. des Dinitroesters unter Abspaltung von 2 Mol. Salpetersäure zum Ring zusammen:



Der Nachweis des Esters, der aus der Benzollauge als hellgelbes Öl isoliert wurde, gelang leicht durch Darstellung des Diamids vom Schmelzp. 223° und durch verschiedene charakteristische Reaktionen, die vor einiger Zeit mit ihm vorgenommen worden sind.[3])

Diazodesoxybenzoin (Azibenzil) und Stickstoffdioxyd.

Die Umsetzung dieser Diazoverbindung mit Stickstoffdioxyd geht wesentlich langsamer vor sich als in

[1]) Bouveault und Wahl, Compt. rend. **136**, 159 (1903).

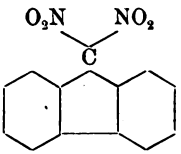
[2]) Bull. **31**, 852 (1904).

[3]) Wieland und Gmelin, Diese Annalen **367**, 82 (1910).

Digitized by Google

den beiden andern, hier behandelten Fällen. Man arbeitet deshalb bei Zimmertemperatur und wartet mit der Verarbeitung der Lösung, bis die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hat. 1 g Azibenzil wurde mit 1 g N_2O_4 umgesetzt, dann wurde nach Beendigung der Reaktion im Vakuumexsiccator über Paraffin das Benzol weggesaugt und der Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert. An Stelle des zu erwartenden *Benzoylphenyldinitromethans*, $C_6H_5.CO—C(NO_2)_2.C_6H_5$, wurde aber stets *Phenyldinitromethan* erhalten, nachgewiesen durch den Schmelzpunkt und durch das höchst charakteristische Verhalten bei der Bildung der Alkalisalze.[1]) Nur einmal haben wir jenes Produkt angetroffen, aber eigentlich nur durch seine Verschiedenheit vom Phenyldinitromethan als solches ansprechen können. Es wird offenbar schon durch die geringsten Mengen von Wasser in Benzoesäure und in die Dinitroverbindung zerlegt, und da es uns nur darum zu tun war, die Gültigkeit der Stickstoffdioxydreaktion auch am vorliegenden Beispiel zu erweisen, haben wir uns mit dem sicheren Nachweis des in guter Ausbeute entstehenden Phenyldinitromethans begnügt.

Diazofluoren und Stickstoffdioxyd: 9-Dinitrofluoren,



(nach Versuchen von *A. Reverdy*).

Zu einer Lösung von 1 g reinem NO_2 in 10 ccm trocknen Benzols läßt man unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und unter Kühlung die Lösung von 1,2 g Diazofluoren, dargestellt nach Staudinger und Kupfer[2]), in 15 ccm Benzol, langsam zufließen. Jeder Tropfen er-

[1]) Ponzio, Journ. prakt. Chem. **73**, 494 (1906). Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1543 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2207 (1911).

Digitized by Google

regt eine stürmische Stickstoffentwicklung. Gegen Ende der Reaktion beginnt das Dinitrofluoren in farblosen, schimmernden Nadeln auszukrystallisieren. Man saugt nach viertelstündigem Stehen ab, wäscht mit kaltem Benzol und erhält so die Substanz direkt in reinem Zustand. 9-Dinitrofluoren schmilzt bei 128° unter Rotfärbung und heftiger Zersetzung. Es ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform leicht löslich, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute, die an auskrystallisierter Substanz 0,6 g beträgt, läßt sich dadurch erhöhen, daß man die Benzollösung im Vakuum konzentriert. Die hierdurch gewonnenen Krystallisationen sind aber mehr oder weniger stark gelblich gefärbt.

0,1235 g gaben 0,2767 CO_2 und 0,0385 H_2O.
0,1288 g „ 0,2863 CO_2 „ 0,0358 H_2O.
0,2131 g „ 21 ccm Stickgas bei 16° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_8O_4N_2$	Gef.	
C	60,94	60,61	61,10
H	3,13	3,11	3,48
N	11,19	11,03	

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet Dinitrofluoren nitrose Gase ab und geht dabei zum größten Teil in *Fluorenon* über (nachgewiesen durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Eigenschaften). Diese Zersetzung scheint durch Belichtung schon bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet zu werden, denn Dinitrofluoren ist stark lichtempfindlich. Es färbt sich schon im diffusen Licht rasch gelb.

Tetraphenyltetrazen und Stickstoffdioxyd.

1 g Tetraphenyltetrazen wird in 140 ccm trocknen Benzols vorsichtig auf dem Wasserbade gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter guter Kühlung und unter fortwährendem Schütteln 0,5 g NO_2 in 10 ccm Benzol. Beim Zugeben der ersten 2 Tropfen der Stickstoffdioxydlösung tritt eine tiefe dunkelgrüne Färbung auf. Nachdem alles zusammengegeben ist, bleibt das Ganze noch etwa eine

Digitized by Google

Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dabei krystallisiert eine dunkelgelb gefärbte Substanz aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 0,3—0,5 g.

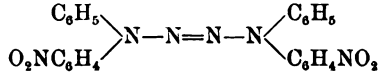
Mit konz. Schwefelsäure entwickelt die Substanz unter intensiver Blaufärbung Stickstoff. Dies ist eine typische Reaktion für Tetrazene. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 160°.

0,1827 g gaben 31,8 ccm Stickgas bei 20,0° u. 721,5 mm Druck.
0,1146 g „ 19,8 ccm „ „ 17,5° „ 718 mm „ .

	Ber. für $C_{24}H_{18}N_6O_4$	Gef.	
N	18,50	19,18	19,13

Aus dem Resultat der Analyse geht hervor, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd noch ein höher nitriertes Produkt entstanden ist. Sein Auftreten läßt sich auch nicht völlig vermeiden, wenn man statt 2 Mol. N_2O_4 nur $1^1/_2$ davon zur Einwirkung bringt.

Das entstandene *Dinitrotetraphenyltetrazen*,



ist ein schön krystallisierter, orangegelber Körper, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer heißem Xylol, sehr schwer löslich. Die Stellung der beiden Nitrogruppen wurde durch Reduktion zu 2 Mol. p-Amidodiphenylamin (und Ammoniak) sichergestellt. 0,22 g der fein gepulverten Substanz wurden in wenig Alkohol aufgeschlemmt und mit einem Überschuß von Zinnchlorür und konz. Salzsäure sowie einigen Körnchen Zinn bei gelinder Wärme digeriert. Schließlich trat im siedenden Wasserbad vollständige Lösung ein. Man verdünnte nun mit Wasser, setzte einen Überschuß von Lauge zu und ätherte die alkalische Lösung wiederholt aus. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im tarierten Kölbchen 0,19 g einer krystallisierten, etwas braun gefärbten Base, die aus Ligroin in den charakteristischen Nadeln des p-Amidodiphenylamins

Digitized by Google

krystallisierte und die die bekannten Eigenschaften dieser Base (Farbreaktion mit Eisenchlorid, Emeraldin, schwer lösliches Sulfat) zeigte.

Diphenyldiäthyltetrazen und Stickstoffdioxyd.

2,5 g Diphenyldiäthyltetrazen wurden in einer hinreichenden Menge Benzol gelöst. Zu dieser Lösung gab man unter Kühlung 1,7 g NO_2 in 10 ccm Benzol. Auch hier trat beim Zusetzen der ersten paar Tropfen der Stickstoffdioxydlösung eine tief dunkelgrüne Färbung auf. Nach kurzem Stehen hatte sich das Reaktionsgemisch in eine dunkelrote, dicke, breiige Masse verwandelt. Der dunkelrot gefärbte Körper wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 2,5 g. Beim Übergießen mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zersetzte sich die Substanz heftig unter Blaufärbung und unter Ausstoßen eines gelben Rauches. Sie krystallisierte aus wenig Nitrobenzol in feinen, orangeroten, verfilzten Nädelchen, die nach dem Waschen mit Äther analysenrein waren.

0,1419 g gaben 0,2771 CO_2 und 0,0608 H_2O.
0,1042 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_6O_4$	Gef.
C	53,63	53,26
H	5,03	4,80
N	23,46	23,79

Auch diese Verbindung wurde in der oben beschriebenen Weise der Reduktion unterworfen. Aus 0,3 g wurden 0,2 g eines schön krystallisierten Chlorhydrates gewonnen, das man in der Weise herstellte, daß zur ätherischen Lösung der Base tropfenweise ätherische Salzsäure zugefügt wurde. Das Chlorhydrat zersetzte sich bei 195°. In Alkohol ist es schwer löslich. Die Base konnte durch folgende Reaktionen als *p-Amidoäthylanilin* (Äthyl-p-phenylendiamin) charakterisiert werden. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entstand Chinon.[1])

[1]) Nölting und Collin, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 267 (1884).

Digitized by Google

Beim Zusammenoxydieren mit Phenol entstand ein blauer, mit α-Naphthol ein kornblumenblauer und mit β-Naphthol ein mehr rötlichblauer Farbstoff.[1]) Diese, der Literatur entnommenen Nachweisreaktionen seien noch durch die folgenden neuen ergänzt: Bei der Oxydation mit Eisenchlorid erhielt man zuerst eine rote Färbung, die über grün in violett umschlug. Mit wenig Bromwasser gab die Base eine leuchtend rotgelbe Färbung, mit einem Überschuß eine carmoisinrote, die über blau in violett überging.

Es sind also auch bei diesem Tetrazen die beiden Benzolkerne in p-Stellung nitriert worden.

[1]) W. Schweitzer, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 149 (1886).

(Geschlossen den 7. November 1913.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Bestandteile des Weihrauchöls;

[Mitteilung aus der naturwiss.-mathemat. Abt. des Chem.-Univ.-Lab. zu Freiburg i. B.]

von *Emil Fromm* und *Emil Autin*.

(Eingelaufen am 14. Oktober 1913.)

Der bewährten Güte der Firma Schimmel & Co.-Miltitz verdanken wir zwei größere Muster (je 700 g) von „terpenfreiem Olibanumöl“ mit den folgenden physikalischen Konstanten: Siedep. 70° bei 12 mm; D_{15} 0,9685; $\alpha_D = +20^0\,48'$. Das terpenfreie Öl wurde in einer Ausbeute von 23,3 Proz. aus einem Rohöl von den folgenden Konstanten erhalten: $D_{15} = 0{,}8840$; $\alpha_D = +29^0\,41'$.

Die Verseifungszahl des terpenfreien Öles ließ sich nicht scharf bestimmen, weil sich das Öl beim Kochen mit der alkoholischen Lauge sehr bald dunkel färbt; die gefundenen Werte schwanken deshalb auch zwischen 131 und 392 mg KOH auf 1 g Öl. Da indessen immerhin eine gewisse Menge von Estern vorhanden zu sein schien, wurde das „verseifte Öl“ der fraktionierten Destillation unterworfen. Später überzeugte man sich, daß das Resultat der Destillation im wesentlichen dasselbe blieb, wenn man statt des mit KOH behandelten Öles das nicht verseifte destillierte. Man kann daraus wohl schließen, daß der Verbrauch von KOH nur zum geringsten Teil durch Verseifung, in der Hauptsache durch tiefgehende Zersetzung der Ausgangsmaterialien veranlaßt ist.

Sehr oft wiederholte Destillationen zerlegten das terpenfreie Öl in eine geringe Menge Vorlauf, welcher gegen 150° übergeht, in zwei Hauptfraktionen, deren eine bei 210—211°, deren andere bei 260° siedet, und in zähe harzige Massen, welche bei und über 300° destillieren.

In der vorliegenden Arbeit soll nur von dem bei 210—211° siedenden Stoff die Rede sein. Da nur sehr wenig der reinsten Fraktion erhalten werden konnte,

Digitized by Google

mußten für die Untersuchungen meist die Anteile, welche von 200—220° übergehen, herangezogen werden. Eine Analyse der reinsten Fraktion zeigte, daß eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vorliegt.

0,1385 g gaben 0,3977 CO_2 und 0,1348 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
C	78,94	78,31
H	10,53	10,16

Die Verbindung $C_{10}H_{16}O$ wird im folgenden *Olibanol* genannt werden, ihre Konstitution steht indessen durchaus noch nicht fest. Der Sauerstoff des Olibanols ist jedenfalls nicht ätherartig gebunden; denn in diesem Falle würde er in dieser Bindung wahrscheinlich in die Oxydationsprodukte übergegangen sein und das ist sicher nicht der Fall. Da die Fraktion, welche das Olibanol enthält, ammoniakalische Silberlösung schwach reduziert, konnte der neue Stoff ein Carbonyl enthalten. Es ist jedoch bisher auf keine Weise gelungen, ein *krystallisiertes* Phenylhydrazon, Semicarbazon oder Oxim zu erhalten. Daraus kann man indessen nicht ohne weiteres schließen, daß das Olibanol kein Carbonyl enthalte; denn in allen genannten Fällen erhielt man flüssige stickstoffhaltige Reaktionsprodukte, deren Reindarstellung bisher nicht geglückt ist. Auf der anderen Seite ist es auch nicht gelungen ein krystallisiertes Acetyl- oder Benzoylderivat zu erhalten. Immerhin entwickelt das Olibanol mit Natrium lebhaft Wasserstoff und reagiert heftig mit Acetylchlorid, Umstände, welche den Schluß hervorrufen könnten, das Olibanol enthalte ein Hydroxyl. Der Versuch, ein krystallisiertes Phenylurethan aus dem Olibanol mit Hilfe von Phenylcyanat zu erhalten, führte stets nur zur Bildung von Diphenylharnstoff. Es scheint demnach, als ob aus dem Olibanol leicht Wasser abgespalten würde. Jedenfalls ist es bisher nicht geglückt, einen einwandfreien Beweis für oder wider die Anwesenheit eines Hydroxyls oder Carbonyls beizubringen. Dies könnte zu der Auffassung führen, daß das Olibanol ent-

Digitized by Google

weder das Gemenge eines Ketons und eines Alkohols darstelle oder daß es in zwei tautomeren Formen, in einer Ketoform und einer Enolform zu reagieren vermöge.

Zur Oxydation mit neutraler, konzentrierter, kalter Permanganatlösung mußten die zwischen 205 und 214° siedenden Anteile verwendet werden. Aus dem angesäuerten Reaktionsprodukt wurden die Oxydationsprodukte mit Äther aufgenommen und in einen neutralen und einen saueren Teil geteilt.

Neutrale Oxydationsprodukte.

Die neutralen Oxydationsprodukte stellen ein campherartig riechendes, helles, ziemlich dünnflüssiges Öl dar, aus welchem nur dann sich eine feste Substanz abscheidet, wenn zur Oxydation „verseiftes Öl" verwendet wurde. Diese krystallisierte Substanz schmilzt bei 201—202°, zeigt $\alpha_D^{20} = +20{,}2°$ und ist identisch mit *d-Borneol.*

0,1100 g gaben 0,3143 CO_2 und 0,1167 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,9	77,95
H	11,7	11,88

Da das Borneol indessen nur bei der Oxydation von „verseiftem Öl" auftritt und auch dann nur in sehr geringen Mengen, so dürfte es im Olibanumöl in Gestalt eines Esters in geringen Mengen vorhanden sein. Borneol hat zwei Wasserstoffatome mehr als Olibanol und kann daher unmöglich durch Oxydation desselben entstanden sein, muß vielmehr demselben schon vor der Oxydation beigemengt gewesen sein.

Der flüssige Anteil des neutralen Oxydationsproduktes siedet bei 195° und enthält neben gelöstem Borneol noch jedenfalls nicht unerhebliche Mengen des der Oxydation entgangenen Ausgangsmaterials. Außer diesen Stoffen müssen in dem neutralen Oxydationsprodukt aber auch kleine Mengen von Carbonylverbindungen enthalten

Digitized by Google

sein; denn man erhält mit Semicarbazid zwei Semicarbazone Siedep. 195—196° und 220° Leider sind die Ausbeuten an diesen Semicarbazonen sehr gering, so daß eine Reindarstellung bisher nicht möglich gewesen ist. Vorläufige Analysen scheinen darauf zu deuten, daß Verbindungen $C_{11}H_{19}N_3O$ vorliegen.

Saure Oxydationsprodukte.

Die sauren Oxydationsprodukte scheiden sich aus dem Äther als honigartige helle Substanz ab, aus welcher bei längerem Stehen Krystalle abgesondert werden. Durch langwieriges Absaugen und Abpressen auf Tontellern konnte die krystallisierte Säure von den öligen Beimengungen schließlich soweit befreit werden, daß sie aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnte. Nach mehrmaliger Krystallisation erreicht die Säure den Schmelzp. 129°. Die Säure läßt sich bei Wasserbadtemperatur vorsichtig sublimieren und schmilzt nach dieser Reinigung bei 130°.

0,1121 g gaben 0,2610 CO_2 und 0,0869 H_2O.
0,1233 g „ 0,2874 CO_2 „ 0,0931 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_3$	Gef.	
C	63,5	63,50	63,57
H	8,23	8,67	8,44

Die Titration ergibt, daß die Säure einem Molekulargewicht von 165,6 (ber. 170) entspricht, also einbasich ist. Das dritte Sauerstoffatom der Säure befindet sich in einem Carbonyl; denn die Säure liefert sowohl ein Oxim als auch ein Semicarbazon. Die Carbonylgruppe endlich gehört einem Methylketon $R.CO.CH_3$ an; denn die Ketosäure spaltet bei der Behandlung mit Bromlauge *Bromoform* ab und verwandelt sich in eine zweibasiche Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmelzp. 171°, welche aus Wasser krystallisiert.

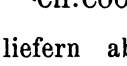
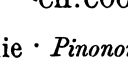
0,1200 g gaben 0,2454 CO_2 und 0,0802 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Gef.
C	55,81	55,77
H	6,97	7,47

Digitized by Google

Die Säure $C_8H_{12}O_4$ ist identisch mit der *Norpinsäure*, Schmelzp. 173—175°, welche v. Baeyer durch Abbau der Pinsäure[1]), Wagner und Erschtschikowski durch Abbau der Pinononsäure[2]) und Kerschbaum durch Abbau einer Ketosäure aus Verbenon[3]) erhalten haben. Raucht man nach der Vorschrift von Kerschbaum die Säure $C_8H_{12}O_4$ aus Olibanol mit Acetylchlorid ab und erhitzt man das so gewonnene Produkt mit Anilin, so entsteht die von Kerschbaum beschriebene Anilsäure, Schmelzp. 212°, womit die Identität der Säure aus Olibanumöl mit der Norpinsäure erwiesen sein dürfte.

Nach Baeyer[4]) kommt der Norpinsäure die Formel einer *Dimethyltetramethylendicarbonsäure* I zu. Da diese Formel symmetrisch ist, so gibt es nur eine entsprechende Methylketosäure II, welche durch Abbau mittels Bromlauge Bromoform und Norpinsäure liefern kann.

I  II 

Nun liefern aber sowohl die *Pinononsäure* von Wagner und Erschtschikowski, als auch die Ketosäure aus Verbenon von Kerschbaum, als auch endlich die Ketosäure aus Olibanol mit Bromlauge dieselbe Norpinsäure. Daraus geht hervor, daß die beiden Ketosäuren aus Verbenon und Olibanol mit der *Pinononsäure* Wagners identisch sein müssen.

Allerdings sind von der Pinononsäure II zwei Stereoisomere, eine cis- und eine trans-Form denkbar, indessen schmilzt die Pinononsäure Wagners bei 128—129°, die Ketosäure aus Verbenon bei 127—128° und die Säure aus Olibanol nach der Sublimation bei 130°; die Unterschiede in den Schmelzpunkten sind also so gering, daß man wohl alle drei Säuren als identisch ansehen darf.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1910 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 881 (1896).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 891 (1900).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1908 (1896).

Digitized by Google

Zudem entstehen alle drei Säuren durch den Abbau ringförmiger Stoffe und dürften daher alle drei die cis-Form darstellen. Es wäre nun recht erfreulich, wenn es gelänge, die Identität der drei Ketonsäuren auf einfache Art zu belegen; das ist jedoch leider nicht der Fall.

Pinononsäureoxim.

Wagner hat ein Oxim der Pinononsäure vom Schmelzp. 178° beschrieben. Versetzt man 1 g der Ketonsäure als Olibanol mit konz. wäßrigen Lösungen von 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat, so erhält man sofort einen Niederschlag des Oxims, welcher nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser bei 187° schmolz. Es ist vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, daß die Angabe Wagners (178 statt 187°) auf einem Schreibfehler beruht. Bedenklicher erscheint jedenfalls der Umstand, daß in den folgenden Analysen die Kohlenstoffwerte stets um 1 Proz. und mehr zu hoch ausfallen. Vielleicht ist der Oximsäure eine kleine Menge der nicht oximierten Säure oder einer anderen kohlenstoffreicheren Oximsäure beigemengt.

0,1204 g gaben 0,2623 CO_2 und 0,0910 H_2O.
0,1216 g „ 0,2640 CO_2 „ 0,0914 H_2O.
0,1205 g „ 0,2638 CO_2 „ 0,0923 H_2O.
0,1228 g „ 0,2686 CO_2 „ 0,0948 H_2O.
0,1197 g „ 7,95 ccm Stickgas bei 18,5° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}O_3N$	Gef.			
C	58,35	59,42	59,21	59,71	59,60
H	8,12	8,32	8,40	8,63	8,63
N	7,58		7,46		

Pinononsäuresemicarbazon.

Das Semicarbazon der Pinononsäure schmilzt nach Kerschbaum bei 212°.[1]) Stellt man das Semicarbazon aus 1 g der Ketosäure aus Olibanol und 0,75 g Semicarbazid in Gegenwart von 1 g Natriumacetat dar, so erhält man ein Rohprodukt vom Schmelzp. 189°, welcher bei sehr

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 892 (1900).

Digitized by Google

fleißigem Umkrystallisieren allmählich auf 191, 203, 205, 207° und schließlich auf 209° stieg. Weitere Krystallisationen verboten sich durch Materialmangel. Um jene Zeit erschien eine Arbeit von Blumann und Zeitschel, welche angeben, daß das Semicarbazon der Pinononsäure nicht bei 212° sondern bei 204° schmilzt.[1]) Auf unsere Bitte hatte ferner Hr. Dr. Kerschbaum die große Güte, uns ein kleines Muster seines Semicarbazons zu überlassen. Ein Mischschmelzpunkt beider Präparate ergab nun keine Depression, also Identität beider Stoffe. So scheint kein Zweifel mehr vorzuliegen, daß bei der Oxydation des Olibanols dieselbe Pinononsäure entsteht, wie bei der Oxydation des Verbenons, dennoch ist das Semicarbazon nicht ganz rein; denn die folgenden Analysen zeigen, daß ihm noch eine kohlenstoffreichere Substanz beigemengt ist, an deren Isolierung zurzeit noch gearbeitet wird.

0,1212 g gaben 0,2541 CO_2 und 0,0900 H_2O (Schmelzp. 191°).
0,1202 g „ 0,2474 CO_2 „ 0,0926 H_2O („ 192°).
0,1007 g „ 0,2040 CO_2 „ 0,0740 H_2O („ 199°).
0,1164 g „ 0,2297 CO_2 „ 0,0808 H_2O („ 203°).
0,1200 g „ 0,2378 CO_2 „ 0,0830 H_2O („ 205°).
0,1200 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 22,5° und 731 mm Druck (Schmelzp. 191°).
0,0960 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 20° und 735 mm Druck (Schmelzp. 199°).
0,1000 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 22° und 736 mm Druck (Schmelzp. 203°).

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N_3$	Gef.				
C	52,86	57,18	54,86	55,25	53,82	54,04
H	7,49	8,30	8,40	8,22	7,77	7,73
N	18,50	15,95		17,85	18,65	

Nach diesen Analysen enthält das rohe Pinononsäuresemicarbazon eine schwer zu entfernende Verunreinigung, welche entweder stickstofffrei ist (freie Pinononsäure?) oder doch stickstoffärmer (Pinsäuresemicarbazon?). Über

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1189 (1908).

Digitized by Google

die Natur dieser Verunreinigung werden noch weitere Untersuchungen angestellt.

Die flüssige Säure.

Die flüssigen sauren Anteile, welche bei der Darstellung von der Pinononsäure abgesaugt werden, enthalten zweifellos noch erhebliche Anteile der Ketosäure. Der Versuch, diese durch Überführung in das ätherunlösliche Semicarbazon aus der flüssigen ätherlöslichen Säure zu entfernen, ergab allerdings eine bemerkenswerte Ausbeute an Semicarbazon, aber auch einen stickstoffhaltigen flüssigen Rückstand, also ein mit Semicarbazid oder Semicarbazon verunreinigtes Ausgangsmaterial. Eine Befreiung der flüssigen Säure von der festen schien durch die Kupfersalze möglich, da das Salz der ersteren leicht, das der letzteren schwer löslich in Wasser ist. Indessen auch dieser Weg erwies sich als nicht gangbar, weil das Kupfersalz der leicht löslichen Säure beim Erwärmen einen Niederschlag — wahrscheinlich von einem basischen Salze — bildet. Eine Trennung gelang endlich über die Bariumsalze, welche beide in Wasser leicht löslich sind. Durch Alkohol wird aus dieser Lösung nur das Salz der festen Säure niedergeschlagen, während das der flüssigen in Lösung verbleibt. So ist es nach einigen Filtrationsschwierigkeiten gelungen, eine kleine Menge der flüssigen Säure analysenrein zu erhalten.

0,1346 g gaben 0,2937 CO_2 und 0,0968 H_2O.
1,573 g „ in 50,9336 g Eisessig 0,65° Depression.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	60,0	59,50
H	8,0	8,04
M	200	185

Eine Titration mit $^n/_{20}$-Kalilauge ergab, daß die Säure $C_{10}H_{16}O_4$ zweibasisch ist. Es ist bisher noch nicht gelungen ein Säurechlorid oder -anilid zu gewinnen; bei der trocknen Destillation zersetzt sich die Säure auch im Vakuum.

Digitized by Google

Erörterung der Konstitution des Olibanols.

Das Olibanol $C_{10}H_{16}O$ hat, wie oben gezeigt wurde, die Eigenschaften eines Alkohols und vielleicht auch die eines Ketons. Das kann davon herrühren, daß das Olibanol noch ein Gemenge zweier Stoffe darstellt, kann aber auch seinen Grund darin haben, daß der Stoff in zwei tautomeren Formen zu reagieren vermag. Angesichts des recht scharfen Siedepunktes der Substanz soll das letztere zunächst als das Wahrscheinliche betrachtet werden. Es könnten wohl dann die beiden sauren Oxydationsprodukte aus den beiden tautomeren Formen entstanden sein.

Die zweibasische Säure entsteht nach der Gleichung

$$C_{10}H_{16}O + 3O = C_{10}H_{16}O_4.$$

Da über die Konstitution der Säure noch nichts bekannt ist, läßt sich ihre Entstehung auch für die Bestimmung der Formel des Olibanols nicht verwerten.

Die Pinononsäure entsteht nach der Gleichung

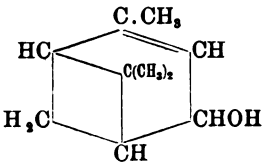
$$C_{10}H_{16}O + 5O = C_9H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O,$$

also unter Absprengung eines Kohlenstoffatoms. Danach könnte die zweibasische Säure das erste und die Pinononsäure das aus ihr entstehende zweite Oxydationsprodukt des Olibanols sein. In diesem Falle mußte sich die zweibasische Säure durch Oxydation einigermaßen glatt in Pinononsäure überführen lassen. In der Tat zeigte sich, daß sich die zweibasische Säure zwar nicht durch neutrale, wohl aber durch alkalische Permanganatlösung weiter oxydieren läßt, das Produkt war aber wieder flüssig und keineswegs Pinononsäure.

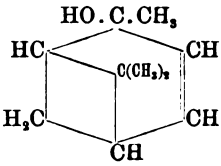
Über die Formel der Pinononsäure kann ein Zweifel wohl kaum mehr vorhanden sein, und da dieselbe zweifellos das Oxydationsprodukt des Olibanols oder seines Tautomeren ist, kommen für das Ausgangsmaterial nur die Alkoholformeln I, II, III und IV und ihre Tautomeren IIIa und IVa in Betracht:

Digitized by Google

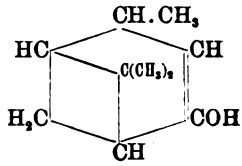
I.



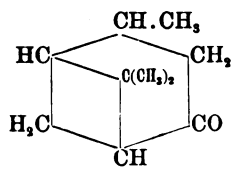
II.



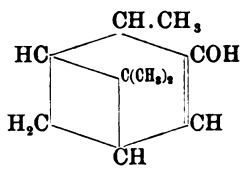
III.



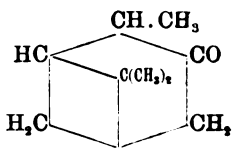
IIIa.



IV.



IVa.



Von diesen Formeln wird Formel I von Blumannn und Zeitschel[1]) für das Verbenol, Siedep. 216—218°, in Anspruch genommen, während Olibanol bei 210—211° siedet. Dieselben Autoren erteilen[2]) dem Dihydroverbenon, Siedep. 222°, die Formel IIIa. Falls nicht spätere Untersuchungen, welche bereits in Angriff genommen sind, erweisen, daß das Olibanol trotz der geringen Siedepunktsdifferenz dennoch mit Verbenol oder Dihydroverbenon identisch ist, bleiben für unsere Substanz nur die Formeln II, IV und die tautomere IVa, da auch III als tautomer mit IIIa in Wegfall kommen muß. Formel II ist einer Tautomerie nicht fähig. Bleibt man also bei der Ansicht, daß Olibanol in tautomeren Formen zu reagieren vermag, so bleiben für dasselbe nur die tautomeren Formen IV und IVa übrig. Alle diese Ansichten bedürfen selbstverständlich noch weiterer experimenteller Prüfung, welche wie erwähnt bereits in Angriff genommen ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1196 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1192 (1913).

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.

Zur Kenntnis der Ketene.

[VI. Abhandlung[1].]

Über die Bildung von δ-Lactonen aus Diphenylketen;

von *H. Staudinger* und *R. Endle*.

(Eingelaufen am 11. Oktober 1913.)

Es wurde in der vorigen Abhandlung mitgeteilt[2]), daß durch Einwirkung von Diphenylketen auf Benzalacetophenon und ähnliche α,β-ungesättigte Ketone neben Butadienderivaten, die nach Gleichung I entstehen, noch andere Reaktionsprodukte erhalten werden, die die Zusammensetzung 1 Mol. Keten + 1 Mol. Keton besitzen; diese stellen δ-Lactone dar (vgl. Gleichung II), wofür in der vorliegenden Arbeit der Nachweis geführt wird.

I. $C_6H_5CH{=}CHC{=}O + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow C_6H_5CH{=}CHC(C_6H_5)_2{-}CO \rightarrow C_6H_5CH{=}CH.C(C_6H_5)_2{=}C + CO_2$

II. $C_6H_5CH{=}CHC{=}O + (C_6H_5)_2C{=}CO \rightarrow C_6H_5CH{-}CH{=}C(C_6H_5){-}O{-}C(C_6H_5)_2{-}CO$.

Die Bildung der δ-Lactone kommt so zustande, daß sich Diphenylketen an die ungesättigten Ketone in 1,4-Stellung anlagert. Über den Additionsvorgang selbst

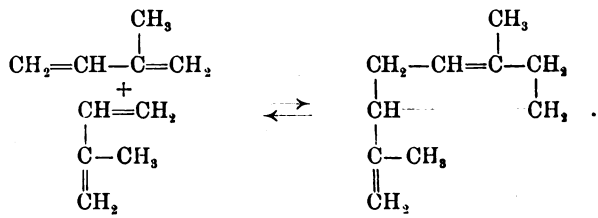
[1]) Vorige Abhandlung, diese Annalen **384**, 38 (1911).

[2]) Diese Annalen **384**, 51 (1911).

Digitized by Google

und über daraus gezogene Schlüsse über die Verteilung der Partialvalenzen in dem konjugierten System der α,β-ungesättigten Ketone ist schon in der vorigen Abhandlung ausführlich gesprochen worden.[1]) Dieser Additionsvorgang ist ein Beweis für die Richtigkeit der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen; denn die hier beobachtete Anlagerung in 1,4-Stellung kann nur im Sinne dieser Theorie ihre Erklärung finden. In anderen bisher beobachteten Fällen, z. B. bei Addition von Wasserstoff und Brom, könnte man nach Hinrichsen[2]) und Michael[3]) annehmen, daß die Atome durch elektrische Abstoßung zur Addition in 1,4-Stellung veranlaßt werden. Da eine solche Annahme bei der Anlagerung von Diphenylketen an ein konjugiertes System natürlich nicht möglich ist, so haben wir hier eine direkte *Bestätigung*, daß bei einem solchen System *Partialvalenzen in 1,4-Stellung* auftreten.

Ähnliche Additionen von Äthylenverbindungen in 1,4-Stellung an ein ungesättigtes System sind bisher noch kaum beobachtet worden; die Bildung des Dipentens aus Isopren kann man ganz analog formulieren und annehmen, daß sich dabei ein Isoprenmolekül mit der Äthylenbildung an ein anderes in 1,4-Stellung anlagert[4]), eine Annahme, die bei der Spaltung des Dipentens in 2 Mol. Isopren sehr wahrscheinlich ist.[5])



[1]) a. a. O., S. 69.

[2]) Diese Annalen **336**, 185 (1904).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 476 (1899).

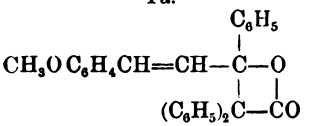
[4]) Vgl. Jpatiew, Journ. prakt. Chem. **55**, 11 (1897).

[5]) Staudinger und Klever, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2212 (1911). Harries und Gottlob, diese Annalen **383**, 228 (1911).

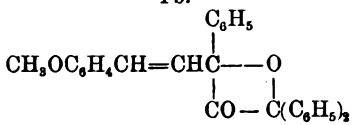
Digitized by Google

Was die Konstitution des neuen Additionsproduktes von Diphenylketen an die α,β-ungesättigten Ketone, z. B. Methoxybenzalacetophenon[1]), betrifft, so kämen sechs Formeln in Betracht. Einmal könnte sich das Diphenylketen an die Carbonylgruppe angelagert haben,

Ia.

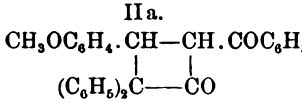


Ib.

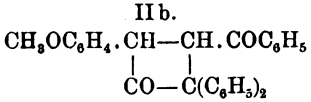


oder an die Kohlenstoffdoppelbindung:

IIa.

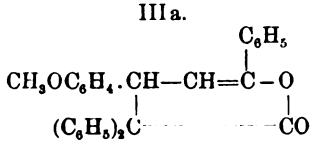


IIb.

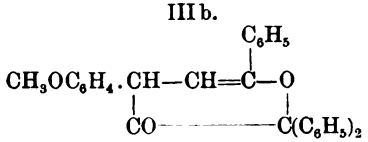


und schließlich an das konjugierte System in 1,4-Stellung:

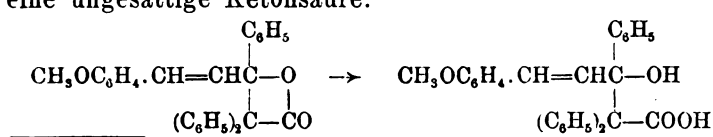
IIIa.



IIIb.



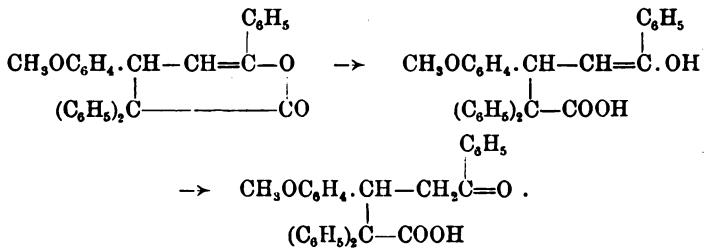
Das Anlagerungsprodukt wird von Alkalien leicht zu einer Säure aufgespalten, und diese Reaktion kann nur durch die Formeln Ia, IIa und IIIa erklärt werden. Das Cyclobutanderivat IIa liegt nicht, wie früher angenommen wurde[2]), vor; denn ein β-Diketon sollte Eisenchloridreaktion zeigen und mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat geben; beides ist aber nicht der Fall. Es bleibt also nur die β-Lacton- und δ-Lactonformulierung zu diskutieren. Bei der Aufspaltung mit Alkali sollte ein β-Lacton eine β-Oxysäure liefern, ein δ-Lacton dagegen eine ungesättige Ketonsäure:



[1]) Die meisten Untersuchungen wurden mit dem Methoxybenzalacetophenonderivat ausgeführt und nicht mit dem des Benzalacetophenons, weil ersteres leichter zugänglich ist.

[2]) Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4249 (1909).

Digitized by Google



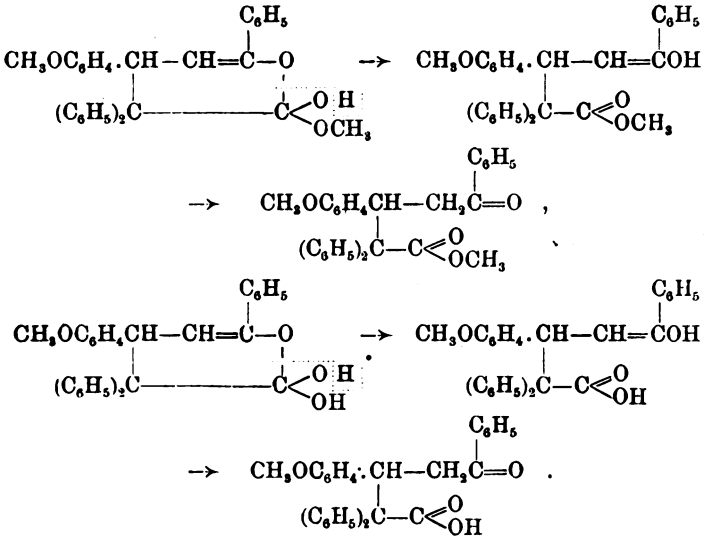
In dem erhaltenen Aufspaltungsprodukt liegt die δ-Ketonsäure vor. Der Ester der Säure, der sich aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl herstellen läßt, liefert ein Oxim und ein Phenylhydrazon. Das Anlagerungsprodukt ist also ein δ-Lacton.

Diese an und für sich sehr einfache Beweisführung für die Konstitution des Körpers wurde durch eine Reihe von anderen Beobachtungen erschwert. Einmal wurden bei der Verseifung des δ-Lactons einige auffallende Reaktionen wahrgenommen. So führt die Verseifung mit Alkali nur in äthylalkoholischer Lösung zu der Ketonsäure; nimmt man dagegen Methylalkohol, so erhält man beim vorsichtigen Arbeiten in der Kälte den Methylester der Säure, der mit dem aus dem Silbersalz dargestellten Ester identisch ist. Läßt man dagegen methylalkoholisches Kali in der Wärme einwirken, so entsteht nicht die Ketonsäure, die man durch Verseifen des Esters erwarten sollte, sondern Methoxybenzalacetophenon und Diphenylessigsäure.

Mit äthylalkoholischem Kali konnte dagegen auch in der Kälte der Äthylester nicht gewonnen werden, sondern es entsteht wie in der Wärme die Säure und ebenso verläuft die Verseifung mit propylalkoholischem Kali oder Phenolkali. Der Methylalkohol nimmt also, wohl infolge seiner besonderen Reaktionsfähigkeit, eine Sonderstellung ein, indem er durch Anlagerung an das Carbonyl die Aufspaltung bewirkt, während in anderen Fällen der Alkohol nur als Lösungsmittel dient und das Alkali die

Digitized by Google

Aufspaltung hervorruft. Folgende Formulierungen könnten das ausdrücken:



Auffallend aber ist dabei weiter, daß der Methylester nur entsteht, wenn Methylalkohol bei Gegenwart von Alkali einwirkt, daß dagegen durch methylalkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure das δ-Lacton nicht angegriffen wird.[1])

Endlich ist merkwürdig, daß bei der Verseifung des Methylesters durch Alkali in der Wärme sich nicht die Säure bildet, sondern daß Spaltung eintritt. Die Säure selbst kann allerdings durch konz. Alkali in der Wärme auch in Diphenylessigsäure und Methoxybenzalacetophenon gespalten werden, aber sie ist viel beständiger als der Ester. Man muß daher annehmen, daß bei dem Ketonester die Spaltung in Diphenylessigester und Methoxybenzalacetophenon leichter erfolgt als seine Verseifung. Dieselbe Spaltung, wie durch Alkali in der

[1]) Die Aufspaltung eines Lactons durch Methylalkohol ist nichts anderes als die schon oft beobachtete Verdrängung einer Alkoholgruppe aus einem Ester. Alkali wirkt hier, wie bei der Esterbildung, viel stärker katalytisch als Säure.

Digitized by Google

Wärme, erleidet die Säure, und besonders leicht der Ester, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

$$\begin{array}{l} CH_3OC_6H_4.CH{-}CH_2COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad (C_6H_5)_2CCOOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4.CH{=}CHCOC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad + \\ \quad (C_6H_5)_2CHCOOCH_3 \end{array}.$$

Die Zersetzungen erinnern an Reaktionen, die Vorländer bei der Spaltung des Benzal-bis-benzoylessigesters beobachtet hat[1]), wie auch an den Zerfall der Triphenyl-β-anilidopropionsäure, bzw. ihres Esters in Diphenylessigsäure, bzw. -ester und Benzylidenanilin.[2])

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}NHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ (C_6H_5)_2C{-}COOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \\ \quad\quad + \\ (C_6H_5)_2CHCOOCH_3 \end{array}.$$

Daß in den obigen Benzoylbuttersäurederivaten die Kohlenstoffbindung so leicht gesprengt wird, während δ-Ketonsäuren sonst beständig sind, hängt, wie bei anderen ähnlichen Fällen, mit der Häufung der Phenylgruppen zusammen. Es ist auf diesen Einfluß der Phenyle schon oft aufmerksam gemacht worden.[3])

Aus dem δ-Lacton aus Dimethylamidobenzalacetophenon und Diphenylketen konnte ebenfalls mit methylalkoholischem Kali in der Kälte ein Ester erhalten werden, dagegen war die zugehörige Ketonsäure hier nicht zu gewinnen, da zu leicht Zerfall in das Keton und Diphenylessigsäure eintritt. Die Dimethylamidophenylgruppe begünstigt also noch mehr als die Phenyl- oder Methoxyphenylgruppe eine Sprengung der Kohlenstoffbindung; dasselbe ist auch bei der Spaltung von β-Anilidosäuren beobachtet worden[4]), so ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{-}N\,H\,C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ (CH_3)_2C{-}COOH \end{array} \text{ beständiger als: } \begin{array}{l} (CH_3)_2NC_6H_4.CH{-}N\,H\,C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad (CH_3)_2C{-}COOH \end{array}.$$

---

[1]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3185 (1900).

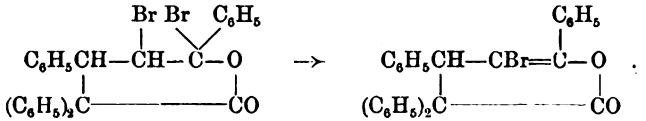
[2]) Staudinger, diese Annalen **356**, 61 (1907).

[3]) Vgl. z. B. das Triphenylmethyl, ferner die Spaltung der Keten-Basen: Staudinger, Klever und Kober, diese Annalen **374**, 11 (1910).

[4]) Vgl. P. Kober, Dissert. Straßburg 1909.

Digitized by Google

Von δ-Lactonen der angegebenen Formulierung sollte man allerdings ungesättigte Eigenschaften erwarten. Auffallend ist ihre relativ große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Auch Brom wirkt auf das δ-Lacton aus Benzalacetophenon nur langsam ein; bei längerem Stehen erhält man ein farbloses Monobromderivat, eventuell von folgender Konstitution:



Das Methoxy- und das Dimethylamidoprodukt reagiert dagegen mit Brom viel schneller; dabei entstehen aber primär tieffarbige Körper, die erst allmählich unter Bromwasserstoffabgabe in Monobromsubstitutionsprodukte übergehen. Die primären gefärbten Produkte wurden noch nicht näher untersucht; sie erinnern an die von Wieland beschriebenen primären Bromadditionsprodukte bei der Bromierung von Triphenylaminderivaten.[1])

Am überraschendsten war schließlich die Beobachtung, daß die Produkte, die für δ-Lactone angesprochen werden müssen, beim Erhitzen Kohlensäure verlieren und dabei in Butadienderivate übergehen, sich also vollständig *wie β-Lactone verhalten.*

Aus den eingangs angegebenen Gründen können β-Lactone aber nicht vorliegen, und nach dem ganzen Reaktionsverlauf zwischen Diphenylketen und ungesättigten Ketonen ist auch das Auftreten von beständigen β-Lactonen ausgeschlossen; denn läßt man die beiden Komponenten bei 130° miteinander reagieren, so ist die Kohlensäureentwicklung und somit die Zersetzung der β-Lactone in der ersten Stunde sehr groß, hört aber dann fast vollständig auf.[2])

[1]) Wieland u. Wecker, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 699 (1910).

[2]) Vgl. die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs, diese Annalen **384**, 72 (1911).

Digitized by Google

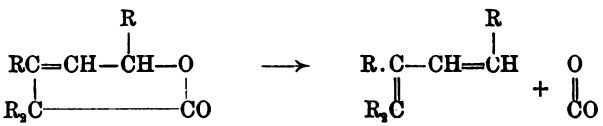
Ferner wirkt Dimethylamidobenzalacetophenon auf Diphenylketen bei 130° nur unter geringer Kohlensäureentwicklung ein, das β-Lacton müßte also hier recht beständig sein, beständiger als beim Benzalacetophenonderivat, während nach der untenstehenden Tabelle gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Keton	Kohlensäureabspaltung in einer Stunde beim Erhitzen des Ketons mit Diphenylketen auf 130°	Kohlensäureabspaltung in einer Stunde beim Erhitzen des δ-Lactons auf 206°
Benzalacetophenon	31,4 Proz.	6,1 Proz.
Methoxybenzalacetophenon	28,4 „	12,5 „
Dimethylamidobenzalacetophenon	21,2 „	53,5 „

Die beobachtete Spaltung in Butadienderivate läßt sich mit der δ-Lactonformulierung gut vereinbaren: β-Lactone zerfallen als Vierringe in zwei ungesättigte Verbindungen, in der Regel in Äthylenderivate und Kohlensäure; in manchen Fällen, wie z. B. die Lactone aus Diphenylketen und Chinon[1]), auch in Carbonylverbindungen und Ketene. Einfache ungesättigte Sechsringe sollten ganz ähnliche Spaltung wie die Vierringe erleiden; so kann das vorliegende δ-Lacton beim Erhitzen in Diphenylketen und Keton gespalten werden.[2])

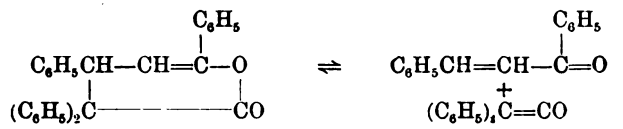
[1]) Staudinger und Bereza, diese Annalen **380**, 253 (1911), ferner Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 525 (1911), weitere interessante Fälle hat kürzlich E. Ott gefunden — nach priv. Mitteilung.

[2]) Unter Kohlensäureabspaltung sollte sich dagegen folgendes Lacton zersetzen:



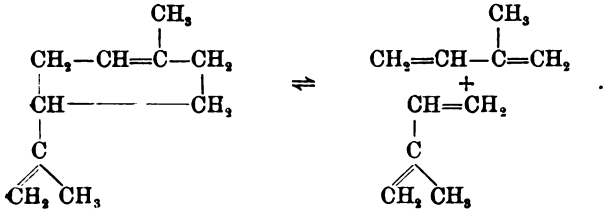
Bei dem obigen Lacton tritt eine derartige Spaltung, die nach vorheriger Umlagerung möglich wäre, nicht ein; bei dem Methoxyderivat sollte nämlich dabei ein α,α,δ-Triphenyl-β-methoxyphenylbutadien als Reaktionsprodukt erhalten werden, und nicht das α,α,β-Triphenyl-δ-methoxyphenylbutadien.

Digitized by Google



Diese beiden Komponenten werden dann wieder unter Bildung von β-Lactonen und weiter von Butadienderivaten und Kohlensäure in Reaktion treten. Daß tatsächlich freies Diphenylketen bei der Spaltung der δ-Lactone auftritt, wurde dadurch nachgewiesen, daß beim Erhitzen mit Anilin Diphenylacetanilid entsteht.

Die Spaltung der δ-Lactone ist weiter ganz analog dem Zerfall des Dipentens in 2 Mol. Isopren[1]); und andere Sechsringspaltungen ähnlicher Art sollen noch näher untersucht werden.



Experimenteller Teil.

I. Derivate des Benzalacetophenons.

(Mitbearbeitet von Hrn. Dipl.-Ing. *A. v. Karateew.*[2]))

Einwirkung von Diphenylketen auf Benzalacetophenon.

Statt nach den früheren Angaben[3]) verfährt man am besten nach folgender Vorschrift: Eine Mischung von 20 g Benzalacetophenon (2 Mol.) und 26 g Diphenylketen-Chinolin (= 2 Mol. Keten) wird unter Durchleiten von Kohlendioxyd 4 Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Man nimmt das noch heiße Reaktionsgemisch in viel Äther auf, impft mit einigen Krystallen des

[1]) Staudinger und Klever, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2212 (1911). Harries und Gottlob, diese Annalen **383**, 228 (1911).

[2]) Diplomarbeit Karlsruhe 1912.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4259 (1909).

Digitized by Google

δ-Lactons und stellt es in eine Kältemischung. Beim Reiben und Umrühren mit einem Glasstabe fällt nach 3—4 Minuten der größte Teil des δ-Lactons als weißes Krystallpulver aus, das man sofort abfiltriert, da sich bei längerem Stehen das Butadienderivat ebenfalls abscheidet. Durch Kochen mit wenig Äther wird das δ-Lacton von etwas beigemengtem Butadienderivat befreit; Schmelzpunkt des Lactons[1]) 189—190° aus Essigester. Ausbeute 9 g.

Aus der ätherischen Mutterlauge erhält man nach Entfernen des Chinolins ein Gemisch von δ-Lacton mit dem Butadienderivat, das durch Umkrystallisieren nur schwer zu trennen ist, dessen Trennung man aber leicht erreicht, wenn man das δ-Lacton durch Kochen mit äthylalkoholischem Kali in die zugehörige Säure überführt[2]); das nicht angegriffene neutrale Butadienderivat läßt sich dann leicht von der Säure scheiden (Schmelzpunkt des Butadienderivates 149—150° aus Aceton.[3]))

Überführung des δ-Lactons in die α,α,β-Triphenyl-γ-benzoylbuttersäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH—CH_2.COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ (C_6H_5)_2C—COOH \end{array}$$

Das δ-Lacton läßt sich in saurer Lösung nicht verseifen; es wird weder durch längeres Erhitzen mit Eisessig, noch mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad angegriffen. Die Verseifung erfolgt dagegen leicht durch Alkalien, und zwar erhält man die Säure nur beim Aufspalten mit äthylalkoholischem Kali, während mit methylalkoholischem Kali in der Kälte, wie nachher beschrieben wird, der Ester entsteht, in der Wärme dagegen nur

[1]) Vgl. die Analysen, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4259 (1909). Über weitere Reaktionen vgl. die Beschreibung des δ-Lactons aus Methoxybenzalacetophenon und Diphenylketen, S. 279.

[2]) Vgl. S. unten.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4260 (1909). Schmelzp. 146—148°.

Digitized by Google

die Spaltprodukte erhalten werden: Diphenylessigsäure und Benzalacetophenon.

Zur Darstellung der Säure wurde meist ein Gemisch von δ-Lacton und Butadienderivat verwandt; über die Isolierung der Säure vgl. die analogen Angaben beim Methoxybenzalacetophenonderivat. Wie dort, so entsteht auch hier bei der Verseifung infolge Spaltung der Säure in geringer Menge das Keton, also hier Benzalacetophenon, und Diphenylessigsäure.

Die Säure des δ-Lactons erhält man durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in gut ausgebildeten Krystallen, die etwa 1 Mol. Krystallmethylalkohol[1]) enthalten. Schmelzp. 112—113° unter Gasentwicklung (Abgabe des Methylalkohols). Zur Analyse wird die Säure auf etwa 95° mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und so von Methylalkohol befreit. Schmelzpunkt der methylalkoholfreien Säure 145—147° ohne Gasentwicklung. Aus anderen Lösungsmitteln konnte die Säure nicht krystallisiert erhalten werden.

I. 0,1682 g gaben 0,5098 CO_2 und 0,0845 H_2O.
II. 0,1546 g „ 0,4692 CO_2 „ 0,0816 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	82,86	82,66	82,77
H	5,71	5,64	5,86

Beim hohen Erhitzen, ebenso wie bei der Einwirkung von konz. alkoholischem Alkali[2]), spaltet sich die Säure in Diphenylessigsäure und Benzalacetophenon; die beiden Spaltungsstücke konnten leicht isoliert werden, als 3 g der Säure aus einem kleinen Kölbchen im Vakuum bei 11 mm durch Erhitzen auf 250° überdestilliert wurden.

---

[1]) Die Analysen gaben keine genau stimmenden Werte.

[2]) Das Keton ließ sich dabei nicht isolieren, nur die Diphenylessigsäure; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4254 (1909).

Digitized by Google

Darstellung des Methylesters der Triphenylbenzoylbuttersäure,

$$C_6H_5CH-CH_2COC_6H_5$$
$$|$$
$$(C_6H_5)_2C-COOCH_3$$

Das δ-Lacton wird beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure nicht angegriffen; auch nicht bei Wasserbadtemperatur, sondern bleibt unverändert. Den Ester erhält man dagegen, wenn man das δ-Lacton (4 g) mit einer Lösung von 1 g Kali in 100 ccm Methylalkohol etwa 12 Stunden stehen läßt und dann zum Beenden der Reaktion noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Das Lacton war danach, ohne in Lösung gegangen zu sein, vollständig in den Methylester verwandelt, der abfiltriert und aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton umkrystallisiert wurde. Schöne, farblose Krystalle vom Schmelzp. 135—136°.

I. 0,3664 g gaben 1,1126 CO_2 und 0,2028 H_2O.
II. 0,2676 g „ 0,8146 CO_2 „ 0,1506 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_3$	Gef. I	II
C	82,95	82,79	83,02
H	5,99	6,15	6,27

Der Ester wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali nicht zur Säure verseift, sondern sofort in Benzalacetophenon und Diphenylessigsäure gespalten. Der gleiche leichte Zerfall der Kohlenstoffkette tritt beim Erhitzen ein, und beim Überdestillieren von 3 g Ester bei einer Ölbadtemperatur von 210—220° und bei 11 bis 12 mm Druck wurde Benzalacetophenon und Diphenylessigsäuremethylester erhalten, die durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther getrennt werden konnten.

Oxim des Esters. Eine Lösung von 2 g Methylester in 50 ccm acetonfreiem Methylalkohol wird nach Zusatz einer Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g Natriumacetat in wenig Wasser 10—12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ab-

Digitized by Google

geschiedenen weißen Krystalle des Oxims abfiltriert; Schmelzp. 197—198° aus Methylalkohol.

I. 0,1142 g gaben 0,3362 CO_2 und 0,0634 H_2O.
II. 0,2396 g „ 0,7034 CO_2 „ 0,1312 H_2O.
III. 0,2048 g „ 5,8 ccm Stickgas bei 20° u. 750 mm Druck.

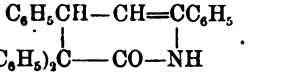
	Ber. für $C_{30}H_{27}O_3N$	Gef. I	II	III
C	80,18	80,28	80,02	—
H	6,01	6,17	6,08	—
N	3,12	—	—	3,26

Phenylhydrazon des Methylesters. Zu einer Lösung von 3 g Methylester in 80 ccm Methylalkohol gibt man 1 g Phenylhydrazin und wenig Chlorzink[1]) und kocht 10 Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Phenylhydrazon abfiltriert; Schmelzp. 150—152° aus Methylalkohol.

I. 0,2412 g gaben 0,7278 CO_2 und 0,1364 H_2O.
II. 0,2198 g „ 0,6650 CO_2 „ 0,1254 H_2O.
III. 0,2690 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 24° u. 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{36}H_{32}O_2N_2$	Gef. I	II	III
C	82,44	82,29	82,51	—
H	6,12	6,28	6,34	—
N	5,34	—	—	5,49

Überführung des δ-Lactons in ein δ-Lactam[2]),



In der Kälte und auf dem Wasserbade wird das Lacton durch methylalkoholisches Ammoniak nicht angegriffen, dagegen bei höherer Temperatur. 3 g δ-Lacton werden mit 10 ccm methylalkoholischem Ammoniak etwa 12 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt; beim Auf-

[1]) Vgl. die Angaben von Reddelien über die Wirkung des Chlorzinks, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4759 (1909) und diese Annalen 388, 165 (1912).

[2]) Diese Reaktion stimmt völlig mit den von H. Meyer dafür aufgestellten Regeln überein [vgl. Monatsh. 20, 717 (1899)].

Digitized by Google

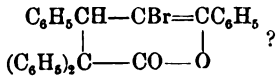
nehmen des Reaktionsproduktes in Äther scheidet sich das δ-Lactam als weißes Pulver aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 215—217° schmilzt. Ausbeute 0,7 g. Aus der ätherischen Lösung wird etwas Diphenylessigsäure gewonnen, ein Zeichen, daß z. T. auch eine Spaltung eingetreten ist.

I. 0,1294 g gaben 0,4114 CO_2 und 0,0690 H_2O.
II. 0,1166 g „ 3,4 ccm Stickgas bei 20° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{23}ON$	Gef. I	Gef. II
C	86,78	86,66	—
H	5,74	5,92	—
N	3,49	—	3,37

Monobromderivat des δ-Lactons.

Bei Zusatz von 1,5 g Brom in 15 ccm Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von 3 g δ-Lacton in 35 ccm Schwefelkohlenstoff tritt hier, im Gegensatz zu den Derivaten des Methoxy- und Dimethylamidobenzalacetophenons, keine violette Färbung auf; die Farbe des Broms verschwindet nur langsam, erst nach zweitägigem Stehen im Sonnenlicht. Nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum erhält man Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 165—166° schmelzen und nach der Analyse ein Monobromlacton darstellen, dem eventuell folgende Konstitution zukommen könnte:



I. 0,1510 g gaben 0,3998 CO_2 und 0,0618 H_2O.
II. 0,1400 g „ 0,3702 CO_2 „ 0,0582 H_2O.
III. 0,1832 g „ 0,1634 AgBr.

	Ber. für $C_{29}H_{21}O_2Br$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	72,33	72,22	72,11	—
H	4,40	4,55	4,62	—
Br	16,62	—	—	16,86

Digitized by Google

Zersetzung des δ-Lactons beim Erhitzen.

Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt zersetzt sich das δ-Lacton sehr langsam unter Kohlensäureentwicklung. Dabei bildet sich das schon früher beschriebene[1]) Tetraphenylbutadien (Schmelzp. 146—148° aus Aceton). Um die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge Substanz in dem früher beschriebenen Apparate[2]) erhitzt; nur wurde statt Äthylenbromid Nitrobenzol (Siedep. 206°) als Heizflüssigkeit verwendet. Das abgespaltene Kohlendioxyd wurde wie früher mittelst eines Wasserstoffstromes in einer mit abgemessener Menge Barytwasser beschickten Spiralwaschflasche aufgefangen und der überschüssige Baryt mit $^n/_{10}$-Bernsteinsäure zurücktitriert.

Angewandte Menge: 1,0268 g Substanz.

Zeit in Stunden	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$	Umgesetzte Menge in Proz.	K[3])
1	3,0 ccm	5,74	0,0257
2	3,8	13,02	0,0303
3	4,1	20,87	0,0339
6	8.4	36,95	0,0334
9	6,7	49,78	0,0332

Angewandte Menge: 0,5046 g Substanz.

Zeit in Stunden	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$	Umgesetzte Menge in Proz.	K[3])
1	1,5 ccm	6,11	0,0274
2	1,8	13,45	0,0309
3	1,9	21.19	0,0345
6	3,8	36,68	0,0331
9	3,2	49,72	0,0332

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4259 (1909).

[2]) Diese Annalen **384**, 80 (1911).

[3]) $K = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a - x}$.

Digitized by Google

II. Derivate des Methoxybenzalacetophenons.

Umsetzung mit Diphenylketen.

Eine Mischung von 23,8 g Methoxybenzalacetophenon (2 Mol.) und 25,8 g Diphenylketen-Chinolin (1 Mol. = 2 Mol. Keten) werden in einem Ölbad etwa 4 Stunden lang unter Durchleiten von Kohlensäure auf 130—140° erhitzt, wobei unter Schmelzen und Kohlensäureentwicklung sofort Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten stellt das rohe Reaktionsprodukt eine hellbraune, feste, harzige Masse dar, die sich nur langsam in sehr viel Äther auflöst. Viel besser läßt sich das Reaktionsprodukt aufarbeiten, wenn man es noch heiß vorsichtig mit Äther (etwa 200 ccm) unter Umschütteln versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser hellbraunen ätherischen Lösung das δ-Lacton fast rein als schwachgelbes Krystallmehl aus, das man nach etwa einstündigem Stehen abfiltriert und zum Reinigen aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren 18 g.

Das ätherische Filtrat wird mit Salzsäure zur Entfernung von Chinolin und mit Sodalösung zur Entfernung von Diphenylessigsäure geschüttelt und der Äther abgedunstet. Hierbei scheidet sich das Butadienderivat in großen, gelblichen Krystallen ab, die zur Reinigung mit wenig Aceton ausgewaschen werden. Ausbeute 12,5 g = 32,2 Proz.

Methoxytetraphenylbutadien,

$CH_3OC_6H_4.CH:CH.C(C_6H_5):C(C_6H_5)_2$,

Das Butadienderivat kann durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt werden; man erhält es dabei in großen, gut ausgebildeten, schwachgelben Prismen vom Schmelzp. 130—131°.

0,2229 g gaben 0,7342 CO_2 und 0,1207 H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{24}O$	Gef.
C	89,70	89,83
H	6,18	6,02

Digitized by Google

Beim Erwärmen mit Natronbichromat in Eisessiglösung auf dem Wasserbade tritt, wie beim einfachen Tetraphenylbutadien Oxydation ein, und als Reaktionsprodukt wurde, wie dort, Triphenylacrolein vom Schmelzpunkt 178—179° isoliert.[1])

δ-Lacton der α,α-Diphenyl-β-methoxyphenyl-γ-benzoylbuttersäure,

$$CH_3OC_6H_4CH-CH=C-C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad|\quad\quad\quad|$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad(C_6H_5)_2C-CO-O$$

Das δ-Lacton krystallisiert zum Unterschied von dem Butadienderivat in völlig weißen, kleinen Krystallnadeln. Man erhält es rein aus heißem Essigester oder Eisessig, Schmelzp. 179—180°.

0,1594 g gaben 0,4864 CO_2 und 0,0830 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O_3$	Gef.
C	83,33	83,25
H	5,56	5,66

Obwohl das δ-Lacton eine Äthylenbindung enthält[2]), wird es von Natriumbichromat in Eisessiglösung und ebenso von Kaliumpermanganat in Acetonlösung in der Kälte bei längerem Stehen nicht oxydiert. Eine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Phenylhydrazin kann es in Eisessiglösung oder alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt werden, ohne daß eine Aufspaltung des Lactonringes erfolgt.

Verseifung des δ-Lactons zu der α,α-Diphenyl-β-methoxyphenyl-γ-benzoylbuttersäure,

$$CH_3OC_6H_4CH-CH_2COC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad|$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad(C_6H_5)_2C-COOH$$

Das δ-Lacton läßt sich in saurer Lösung nicht verseifen; es wird weder durch längeres Erhitzen mit Eis-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4260 (1909) (Schmelzp. 175°). Das reine Produkt schmilzt etwas höher als dort angegeben.

[2]) Über das Verhalten gegen Brom vgl. S. 286.

Digitized by Google

essig noch mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade angegriffen.

Die Verseifung erfolgt dagegen sehr leicht durch Alkali in äthylalkoholischer Lösung, während in Methylalkohol Spaltung in Diphenylessigsäure und Methoxybenzalacetophenon eintritt.

Zur Darstellung der Säure erwärmt man 10 g δ-Lacton mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 120 ccm Äthylalkohol auf dem Wasserbad so lange, bis das δ-Lacton vollständig in Lösung gegangen ist, dann neutralisiert man mit Salzsäure und dampft das Lösungsmittel ab. Beim starken Konzentrieren scheidet sich häufig das Natriumsalz als Öl aus, das in viel Wasser aufgenommen wird. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes äthert man aus und entfernt so eine geringe Menge Methoxybenzalacetophenon, Schmelzp. 74—76°, das einer weiteren Spaltung der obigen Säure seine Entstehung verdankt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt dann die gesuchte Säure als weißer, voluminöser Niederschlag aus, Ausbeute 8 g.

Die Säure ist leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester und heißem Methylalkohol. Während sie sich aus den ersten Lösungsmitteln nicht krystallinisch erhalten läßt, krystallisiert sie aus Methylalkohol in weißen, glänzenden Blättchen aus, die bei 113—114° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Säure enthält Krystallmethylalkohol, und zwar etwa 1 Molekül, doch konnten keine genau stimmenden Werte erhalten werden.

Analyse der alkoholfreien Substanz nach längerem Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz:

I. 0,2204 g gaben 0,6496 CO_2 und 0,1079 H_2O.
II. 0,2823 g „ 0,8263 CO_2 und 0,1506 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_4$	Gef. I	II
C	80,00	80,27	79,83
H	5,78	5,46	5,92

Digitized by Google

Daß die Säure tatsächlich die dem δ-Lacton entsprechende Verbindung ist, zeigt sich daran, daß sie in einfacher Weise in das δ-Lacton wieder zurückverwandelt werden kann, und zwar durch mehrstündiges Kochen der ätherischen Lösung der Säure mit Thionylchlorid. Schmelzpunkt des so erhaltenen δ-Lactons 178—179°. Mischprobe 178—180°.

Spaltung der Säure.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird die Säure in eine schwachgelbe, harte, glasartige Masse verwandelt, die beim Erkalten keine krystallinische Struktur annimmt, die aber noch aus unveränderter Säure besteht, da sie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wieder in die krystallisierte Säure vom Schmelzp. 113—114° übergeht. Dagegen wird die Säure durch längeres Erhitzen im Ölbad auf 250° zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und die Diphenylessigsäure durch Ausziehen mit Sodalösung isoliert. Aus der ätherischen Lösung wird das Methoxybenzalacetophenon, das zweite Spaltungsstück, nach öfterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in geringer Menge rein gewonnen. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad wird die Säure nicht verändert, ebenso auch nicht bei zweitägigem Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 100°. Dagegen tritt Spaltung ein, wenn man 1 g der Säure mit 10 ccm methylalkoholischem Kali (etwa $1^1/_2$ Mol. Kali enthaltend) 14 Stunden im Bombenrohr auf 130—140° erhitzt. Nach Neutralisieren und Vertreiben des Alkohols wird ausgeäthert und aus der ätherischen Lösung gewinnt man durch öfteres Umkrystallisieren aus Methylalkohol geringe Mengen des Methoxybenzalacetophenons in nicht ganz reiner Form, letzteres wohl deshalb, weil das Kali bei der hohen Temperatur auf das Keton eingewirkt hat; aus der alkalischen Lösung dagegen läßt sich Diphenylessigsäure in reinem Zustande gewinnen.

Digitized by Google

Methylester der α,α-Diphenyl-β-methoxyphenyl-γ-benzoyl-buttersäure,

$$CH_3OC_6H_4.CH(C(C_6H_5)_2COOCH_3)-CH_2-COC_6H_5$$

Das δ-Lacton wird durch längeres Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder methylalkoholischer Schwefelsäure nicht verändert; bei höherer Temperatur durch Erhitzen im Bombenrohr erfolgt allerdings Einwirkung, ohne aber zu krystallisierenden Produkten zu führen.

Der Ester kann dagegen einfach erhalten werden, wenn man auf das δ-Lacton methylalkoholisches Kali einwirken läßt. Bei Anwendung von $^1/_{10}$ Mol. Kali dauerte die Umwandlung mehrere Tage, mit 1 Mol. Kali dagegen ist sie schon nach mehreren Stunden beendet. Die Reaktion ist in der Kälte vorzunehmen, da in der Wärme die weitere Spaltung des Esters in Methoxybenzalacetophenon und Diphenylessigsäure eintritt. Übergießt man 10 g δ-Lacton mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 150 ccm Methylalkohol, so hat sich nach drei- bis vierstündigem Stehen das Produkt, ohne in Lösung gegangen zu sein, vollständig in den Ester umgewandelt, was man an der Veränderung des kleinkrystallinischen Pulvers in gröbere, glänzende Krystalle erkennen kann. Der Ester ist nach dem Auswaschen mit Methylalkohol schon fast rein, Ausbeute etwa 7 g. Zur Analyse wird der Körper aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton umkrystallisiert. Farblose, weise Krystalle vom Schmelzpunkt 159—160°.

I. 0,2142 g gaben 0,6312 CO_2 und 0,1202 H_2O.
II. 0,1640 g „ 0,4830 CO_2 „ 0,0922 H_2O.

	Ber. für $C_{31}H_{28}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	80,17	80,36	80,32
H	6,04	6,24	6,25

Aus den Mutterlaugen wird bei Abdampfen des Alkohols neben Diphenylessigsäure nur Methoxybenzal-

Digitized by Google

acetophenon gewonnen, Produkte, die durch Einwirkung des Alkalis aus dem Ester in der Wärme entstanden sind.

Äthylalkoholisches Kali, ebenso eine Lösung von Kali in Isopropylalkohol, wirken merkwürdigerweise zum Unterschiede von methylalkoholischem Kali auf das δ-Lacton in der Kälte nicht ein. Es wurde weder der Äthylester noch der Isopropylester gewonnen. In der Wärme findet hier, wie oben schon erwähnt, Aufspaltung zur Säure statt.

Daß das Einwirkungsprodukt von methylalkoholischem Kali auf das δ-Lacton tatsächlich den Methylester der α,α-Diphenyl-β-methoxyphenyl-γ-benzoylbuttersäure darstellt, geht aus seiner Darstellung aus der Säure hervor. Allerdings wird die Säure weder durch Kochen mit Methylalkohol und Salzsäure noch durch Methylalkohol und Schwefelsäure verestert, sondern bleibt dabei vollständig unverändert. Man kann aber den Ester aus dem Silbersalz der Säure, einem schwachgrauen, in Wasser unlöslichen Pulver, durch Behandeln mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gewinnen.

Der Ester verhält sich wie ein gesättigter Körper; seine Chloroformlösung entfärbt Brom nicht, durch Kaliumpermanganat oder Natriumbichromat in Eisessig wird er in der Kälte nicht oxydiert. Durch Kochen mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung wird er nicht verändert. Erhitzt man mit reinem überschüssigen Phenylisocyanat längere Zeit auf dem Wasserbad, so erfolgt ebenfalls keine Einwirkung, er enthält also keine Hydroxylgruppe.

Charakteristisch für den Ester ist sein leichter Zerfall in Methoxybenzalacetophenon und Diphenylessigester, der schon bei längerem Erhitzen auf 170° (3 Stunden) zum Teil eintritt und quantitativ bei 250° verläuft. Bei 11 mm Druck destilliert dabei der Diphenylessigsäuremethylester über, Schmelzp. 58—60°, während der Kolbenrückstand aus fast reinem Methoxybenzalacetophenon besteht.

Digitized by Google

Die Spaltung tritt auch sehr leicht beim Erwärmen mit Alkalien ein. In der Kälte ist der Ester gegen methylalkoholisches Kali beständig, durch zwei- bis dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit $1^1/_2$ Mol. Kali in methylalkoholischer Lösung wird er quantitativ in Methoxybenzalacetophenon und Diphenylessigsäure übergeführt. Die Säure kann also aus dem Ester durch Verseifen nicht gewonnen werden.

Oxim des Esters.

Eine Lösung von 5 g Ester in acetonfreiem Methylalkohol wird nach Zusatz einer wäßrigen Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natriumacetat etwa 10 Stunden gekocht. Nach dem Abfiltrieren läßt man die Lösung eindunsten, wobei sich das Oxim in schön ausgebildeten, glänzenden, kleinen, weißen Krystallen abscheidet, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 169—170° schmelzen. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich der Körper.

I. 0,2936 g gaben 0,83915 CO_2 und 0,16485 H_2O.
II. 0,2122 g „ 0,6057 CO_2 „ 0,1190 H_2O.
0,2265 g „ 6,10 ccm Stickgas bei 17° u. 754 mm Druck.

	Ber für $C_{31}H_{29}NO_4$	Gef. I	Gef. II
C	77,66	77,95	77,85
H	6,05	6,24	6,23
N	2,93	—	3,08

Phenylhydrazon des Esters.

In der Kälte wirkt Phenylhydrazin auf den Ester nicht ein, auch beim Erwärmen in methylalkoholischer Lösung erfolgt die Bildung des Phenylhydrazons sehr langsam und unvollkommen; sehr rasch dagegen, wenn man ein Körnchen Chlorzink als Kondensationsmittel hinzusetzt.[1]) 5 g Ester wurden mit einer Lösung von 2 g Phenylhydrazin in 120 ccm Methylalkohol gekocht und der heißen Lösung ein Körnchen Chlorzink hinzu-

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 275.

Digitized by Google

gegeben. Nach zwölfstündigem Erhitzen wird das ausgeschiedene Phenylhydrazon abfiltriert und mit Äther gewaschen (schwachrötliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 150—153°). Beim Umkrystallisieren verändert sich der Körper, wahrscheinlich unter Einwirkung des Luftsauerstoffs, außerordentlich leicht und geht in einen schwachgelben Körper über, der bei 100—102° schmilzt und zum Unterschied vom Phenylhydrazon in Äther leicht löslich ist. Zur Analyse wurde deshalb das mehrmals mit Äther ausgewaschene Phenylhydrazon direkt verwendet.

I. 0,1638 g gaben 0,4801 CO_2 und 0,0843 H_2O.
II. 0,1765 g „ 0,5186 CO_2 „ 0,0941 H_2O.
0,2526 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 17° u. 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{37}H_{34}N_2O_3$	Gef. I	Gef. II
C	80,14	79,95	80,08
H	6,14	5,85	5,92
N	5,06	—	5,22

Überführung des δ-Lactons in das δ-Lactam der α,α-Diphenyl-β-methoxyphenyl-δ-phenyl-δ-amido-γ,δ-pentensäure,

$$CH_3OC_6H_4CH—CH=C(C_6H_5)$$
$$\quad\quad\quad

eingetreten ist. Zur Analyse wird das Lactam aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält es in kleinen Krystallprismen vom Schmelzp. 230—231°.

0,1650 g gaben 0,5054 CO_2 und 0,0902 H_2O.
0,1470 g „ 4,15 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{25}NO_2$	Gef.
C	83,53	83,54
H	5,80	6,07
N	3,25	3,16

Einwirkung von Brom auf das δ-Lacton.

Bei Zusatz einer Lösung von Brom (2 g) in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung des δ-Lactons (5 g) in Schwefelkohlenstoff (zusammen 50 ccm) tritt sofort eine violette Färbung auf, die sich beim längeren Stehen stark vertieft, und die bei Zusatz von Wasser oder Methylalkohol verschwindet. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde der Schwefelkohlenstoff im Vakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und so eine tiefviolette Krystallmasse erhalten, die aber sehr empfindlich ist und an der Luft wohl durch Anziehen von Feuchtigkeit in einen bräunlichen und schließlich bläulichweißen Körper übergeht. Dieselbe Veränderung erleidet der Körper beim Übergießen mit Wasser oder Methylalkohol. Von einer Isolierung des primären Reaktionsproduktes wurde vorläufig Abstand genommen und das sekundäre Zersetzungsprodukt isoliert, das man durch öfteres Umkrystallisieren aus Aceton in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 159—160° erhält. Nach der Analyse liegt ein Monobrom-δ-lacton vor.

0,2956 g gaben 0,7612 CO_2 und 0,1219 H_2O.
0,1733 g „ 0,0634 AgBr.

	Ber. für $C_{30}H_{23}BrO_3$	Gef.
C	70,45	70,23
H	4,50	4,58
Br	15,65	15,53

Ähnlich gefärbte Bromide wurden beobachtet, als die Säure des δ-Lactons in Schwefelkohlenstoff mit Brom

Digitized by Google

behandelt wurde, dagegen tritt bei Zusatz von Brom zum Methoxybenzalacetophenon keine Färbung auf.

Erhitzen des δ-Lactons.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Lacton langsam unter Kohlensäureentwicklung, und es bildet sich das Methoxytetraphenylbutadien, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem α,α,β-Triphenylmethoxyphenylbutadien identifiziert wurde. Daß bei dieser Zersetzung als primäres Spaltungsstück Diphenylketen auftritt, wurde durch Erhitzen des δ-Lactons mit überschüssigem Anilin im Bombenrohr auf 220—230° nachgewiesen. Es wurde so Diphenylacetanilid erhalten. Das andere Spaltungsstück, Methoxybenzalacetophenon, konnte hierbei nicht isoliert werden, da es sich wahrscheinlich mit dem Anilin umsetzt.

Messung der abgespaltenen Kohlendioxydmenge bei 206° (Versuchsanordnung wie S. 277).

Angewandte Menge: 1,0920 g Substanz.

Zeit in Stunden	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	6,65 ccm	13,4	0,00154
2	6,40	26,3	0,00178
3	5,20	36,8	0,00194

III. Derivate des Dimethylamidobenzalacetophenons.

(Bearbeitet von den Herren Dr. *Kon* und Dipl.-Ing. *R. Endle*).

Umsetzung mit Diphenylketen.

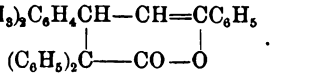
Eine Mischung von 16,5 g Diphenylenketen-Chinolin (1 Mol. = 2 Mol. Keten) und 16 g p-Dimethylamidobenzalacetophenon (2 Mol.) werden unter Durchleiten von Kohlensäure 3—4 Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Es tritt dabei unter Schmelzen und Kohlendioxydentwicklung sofort Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wird

Digitized by Google

noch heiß mit etwa 200 ccm Äther versetzt, wobei anfangs eine klare Lösung entsteht, aus der sich sehr rasch das δ-Lacton in kleinen schwachgelben Krystallen abscheidet, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Ausbeute roh 15 g, Schmelzpunkt 197—200°.

Aus der ätherischen Mutterlauge erhält man beim Einengen neben dem δ-Lacton noch gelbe Krystalle vom Schmelzp. 132—136°. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmilzt das Produkt bei 138° und ist identisch mit dem Dimethylamidotetraphenylbutadien, das in reinem Zustand einfacher durch Erhitzen des Lactons dargestellt wird.

δ-Lacton der α,α-Diphenyl-β-dimethylamidophenyl-γ-benzoylbuttersäure.



Der Körper ist in Äther schwer löslich, leichter in heißem Essigester, Aceton oder Benzol. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Essigester kann er in kleinen weißen Nadeln erhalten werden, die bei 199—200° unter Zersetzung (CO_2-Abspaltung) und Rotfärbung (Bildung des Butadienderivates) schmelzen.

I. 0,2045 g gaben 0,6253 CO_2 und 0,1150 H_2O.
II. 0,1676 g „ 0,5131 CO_2 „ 0,0934 H_2O.
I. 0,1234 g „ 3,6 ccm Stickgas bei 20° u. 761 mm Druck.
II. 0,1125 g „ 3,25 ccm „ „ 20° „ 760 „ „

	Ber. für $C_{31}H_{27}O_2N$	Gef. I	Gef. II
C	83,59	83,39	83,45
H	6,07	6,25	6,19
N	3,14	3,31	3,28

Obwohl der Körper eine Äthylendoppelbindung besitzt, wird er von Kaliumpermanganat in Acetonlösung nicht oxydiert. Ferner tritt mit Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur keine Zersetzung ein; der Körper kann also keine Ketongruppe enthalten. Ebenso ver-

Digitized by Google

ändert er sich beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° nicht. Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 150° wird das Lacton angegriffen, es gelingt aber nicht, wie bei der Methoxyverbindung ein krystallisiertes δ-Lactam zu isolieren, sondern man erhält nur schmierige Produkte.

α, α-Diphenyl-β-dimethylamidophenyl-γ-benzoylbuttersäure-methylester,

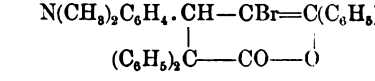
$$(CH_3)_2NC_6H_4CH—CH_2.CO.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

	Ber für $C_{32}H_{31}O_3N$	Gef. I	Gef. II
C	80,50	80,12	82,12
H	6,50	6,55	6,51
N	2,94	—	3,06

Der Ester wird sehr leicht in Dimethylamidobenzalacetophenon und Diphenylessigester gespalten. Er verhält sich also wie das entsprechende Produkt des Methoxybenzalacetophenons, nur daß die Spaltung hier sehr viel leichter eintritt, — schon völlig beim 4—6 stündigen Erhitzen auf 160—170°. Aus der Schmelze kann der Diphenylessigester durch Ausziehen mit Petroläther leicht isoliert werden, Schmelzp. 59—60°; der Rückstand stellt reines Dimethylamidobenzalacetophenon dar, Schmelzpunkt 114—115° nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

Infolge des leichten Zerfalls kann der Ester gerade so wenig wie das entsprechende Methoxyderivat zu der zugehörigen Säure verseift werden, sondern beim 4 bis 5 stündigen Kochen von 1 g des Esters in 20 ccm methylalkoholischem Kali wird derselbe vollständig in Diphenylessigsäure und Dimethylamidobenzalacetophenon gespalten.

Einwirkung von Brom auf das δ-Lacton.



Versetzt man eine Lösung von 5 g des δ-Lactons in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff — zusammen 50 ccm —, so tritt nach mehrstündigem Stehen Violettfärbung auf. Nach 3 Tagen wird aus der tiefvioletten Lösung das Lösungsmittel durch Absaugen im Vakuum entfernt und so eine tief blauviolette Krystallmasse erhalten, die sehr viel beständiger ist, als das analoge Methoxyderivat. Beim Übergießen mit Methylalkohol oder Wasser verschwindet die Farbe nicht sofort, erst bei längerem Stehen oder bei längerem Liegen an feuchter Luft nehmen die Krystalle

Digitized by Google

eine bläulichweiße Farbe an. Dieser neue farblose Körper ist zum Unterschied vom ersten Körper, der sich in Methylalkohol leicht und mit tiefblauer Farbe löst, in Methylalkohol schwer löslich und wird durch Auskochen damit gereinigt. Der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 213—214° und stellt nach der Analyse ein Monobromlacton dar. Ausbeute 1,8 g.

I. 0,1184 g gaben 0,3085 CO_2 und 0,0520 H_2O.
II. 0,1682 g „ 0,4386 CO_2 „ 0,0753 H_2O.

	Ber. für $C_{31}H_{26}O_2NBr$	Gef. I	Gef. II
C	70,99	71,06	71,12
H	4,96	4,88	4,98

Erhitzen des Lactons: Dimethylamidotetraphenylbutadien.

$$N(CH_3)_2C_6H_4CH{=}CHC(C_6H_5){=}C(C_6H_5)_2.$$

Das δ-Lacton wird sehr leicht gespalten und zerfällt schon beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sehr weitgehend in Dimethylamidobenzalacetophenon und Diphenylketen, die weiter unter Kohlendioxydabspaltung und Bildung des obigen Butadienderivates in Reaktion treten. Die leichte Abspaltung des Diphenylketens wurde auch hier durch Behandeln mit Anilin nachgewiesen, das schon bei seinem Siedepunkt sehr leicht mit dem δ-Lacton unter Bildung von Diphenylacetanilid reagiert.

Zur Darstellung des Butadienderivates wurden 5 g des δ-Lactons 3 Stunden im Kohlensäurestrom im Ölbad auf 200—210° erhitzt. Beim Aufnehmen der heißen Reaktionsmasse in wenig Äther scheiden sich beim Erkalten und bei einigem Stehen dunkelgelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther bei 138° schmelzen; zum Unterschied von dem Tetraphenylbutadien und Methoxytetraphenylbutadien konnte dieses Derivat nur in kleinen Krystallen erhalten werden. Als Base ist der Körper in Salzsäure löslich.

0,1000 g gaben 0,3373 CO_2 und 0,0622 H_2O.
0,2047 g „ 5,9 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{30}H_{27}N$	Gef.
C	89,80	90,10
H	6,73	6,82
N	3,49	3,39

Messung der abgespaltenen Kohlendioxydmenge bei 206° (Versuchsanordnung S. 277).

Angewandte Menge: 1,09962 g Substanz.

Zeit in Stunden	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,30 ccm	53,3
2	9,80	73,4
3	3,25	80,0

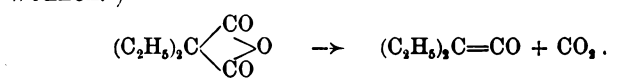
Zur Kenntnis der Ketene.

[VII. Abhandlung.[1])]

Versuche mit Diäthylketen;

von *H. Staudinger* und *J. Maier.*[2])

Das Diäthylketen wird, wie früher beschrieben, aus dem Diäthylmalonsäureanhydrid durch Erhitzen gewonnen.[3])



$$(C_2H_5)_2C\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>O \;\rightarrow\; (C_2H_5)_2C{=}CO + CO_2.$$

[1]) Vorige Abhandlung s. vorstehend.

[2]) Hr. Dipl.-Ing. J. Maier hatte sich während einiger Semester mit großem Eifer und Geschick der Untersuchung des Diäthylketens und des Dimethylketens gewidmet. Er verstarb, bevor er seine Arbeiten ganz abgeschlossen hatte; die Resultate seiner Arbeiten über das Diäthylketen werden im folgenden auf Grund seines Laboratoriumsjournals wiedergegeben.

[3]) Staudinger u. E. Ott, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2208 (1908).

Digitized by Google

Im wesentlichen zeigt das Keten die Reaktionen des Dimethylketens, doch weist es einige Besonderheiten auf, die eine genaue Untersuchung desselben veranlaßten. Der charakteristischste Unterschied in den Reaktionen beider Ketene besteht darin, daß das Diäthylketen in allen Fällen sehr viel träger reagiert als das Dimethylketen, daß es z. B. Wasser und ungesättigte Körper, wie Benzylidenanilin, Chinolin schwerer anlagert, dann aber auch, daß es sich sehr viel schwerer polymerisiert wie dieses. Ersatz eines Methyls durch Äthyl veranlaßt also hier wie in anderen Fällen eine größere Beständigkeit der ungesättigten Verbindung. Diese größere Reaktionsträgheit des ziemlich intensiv grüngelben Diäthylketens im Vergleich zu dem etwas schwächer gefärbten Dimethylketen ist hier auffallend, denn allgemein wurde bei den Ketenen beobachtet, daß mit der Vertiefung der Farbe zwar die Neigung zur Polymerisation abnimmt[1]), dagegen aber das Additionsvermögen der ungesättigten Verbindungen gesteigert wird. So reagiert das beständige orangefarbige Diphenylketen weit leichter mit ungesättigten Verbindungen als das sich leicht polymerisierende schwach weingelb gefärbte Dimethylketen, und man hätte beim Diäthylketen daher wohl eine geringere Neigung zur Polymerisation, dagegen eine größere Additionsfähigkeit gegen ungesättigte Verbindungen als beim Diäthylketen erwarten können.

Die Geschwindigkeit der Anlagerung verschiedener Verbindungen an das Keten messend zu verfolgen, war hier nicht möglich, da das Keten in einer $^1/_{10}$-normalen ätherischen Lösung nur sehr langsam mit Wasser reagiert und erst nach einem $^1/_4$—$^1/_2$ stündigen Schütteln in Säure übergegangen ist. So läßt sich die Menge des freien Ketens nicht wie bei den anderen Ketenen in einwandfreier Weise bestimmen.[2])

[1]) Vgl. Staudinger, Die Ketene, S. 102 (Verlag Enke, Stuttgart, 1912).

[2]) Vgl. „Die Ketene" S. 33 und 98.

Digitized by Google

Wie schon gesagt, polymerisiert sich das Diäthylketen schwer und wird erst durch tagelanges Erhitzen auf 100° oder nach wochenlangem Stehen vollständig in das Polymerisationsprodukt, das Tetraäthyldiketocyclobutan, übergeführt, während sich Dimethylketen in reinem Zustand manchmal bei Zimmertemperatur unter Aufsieden in sein Polymeres verwandelt. Das Polymere des Diäthylketens besitzt ähnlich wie das des Dimethylketens einen campherähnlichen Geruch, ist ebenfalls farblos und wird durch Alkalien in ähnlicher Weise aufgespalten wie das Methylderivat[1]), allerdings schwerer und bei höherer Temperatur.

$$2(C_2H_5)_2C{=}CO \longrightarrow (C_2H_5)_2C(CO)(CO{-}C(C_2H_5)_2) \longrightarrow (C_2H_5)_2CHCOCH(C_2H_5)_2 + CO_2.$$

Ob es sich entpolymerisieren läßt, wurde bisher noch nicht geprüft.[2])

Von Anlagerungsprodukten des Diäthylketens wurde das Diäthylketen-Chinolin hergestellt, das sich ähnlich wie das Dimethylketen-Chinolin verhält und zum Unterschied von dem Diphenylketen-Chinolin beständig ist.[3])

Ebenso gibt das Diäthylketen als Ketoketen mit Benzylidenanilin ein Anlagerungsprodukt, ein β-Lactam, das in die β-Lactamsäure aufgespalten werden konnte.

$$(C_2H_5)_2C(CO)(CO{-}NC_6H_5)CHC_6H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2C(COOH){-}CHNHC_6H_5.$$

Da sich das Keten langsam polymerisiert, so war es möglich, es bei höherer Temperatur (bei 100°) auf Chinon und Dibenzalaceton einwirken zu lassen. Im ersten Falle sollte man einen aliphatischen chinoiden Kohlenwasserstoff erhalten, wie er bisher aus Chinon und Di-

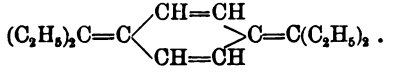
[1]) Staudinger und J. Maier, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 528 (1911).

[2]) Über die Spaltung des Tetramethyldiketocyclobutans vgl. Staudinger, „Die Ketene", S. 23.

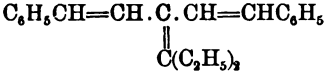
[3]) Über die Dimethylketen-Basen vgl. Staudinger, H. W. Klever und P. Kober, diese Annalen **374**, 1 (1910).

Digitized by Google

methylketen nicht gewonnen werden konnte und auch sonst bisher nicht darzustellen war.[1])

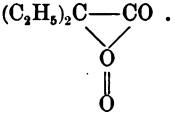


Im letzteren Falle sollte folgendes offene Fulven erhalten werden[2]):

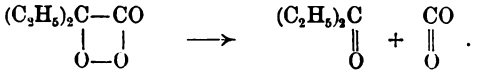


Beides gelang bisher nicht, da sich das Keten sehr langsam umsetzt.

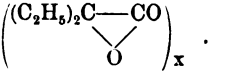
Schließlich wurden noch einige Versuche über die Einwirkung von Sauerstoff auf Diäthylketen ausgeführt. Dabei sollte primär nach der von dem einen von uns vor einiger Zeit geäußerten Hypothese über den Verlauf der Autoxydation ein asymmetrisches Peroxyd, also hier ein Peroxyd folgender Konstitution entstehen.[3])



Dieses Peroxyd lagert sich in das symmetrische Peroxyd um, welches dann weiter durch Vierringspaltung die Spaltstücke Diäthylketon und Kohlensäure liefert:



Durch Abspaltung eines Sauerstoffatoms aus dem asymmetrischen Peroxyd[4]) entsteht daneben ein anderes sekundäres Autoxydationsprodukt, das Diäthylketenmonoxyd.



[1]) Thiele u. Balhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1463 (1904).

[2]) Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1493 (1908).

[3]) Vgl. das Referat des Vortrags auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe 1911: Chemiker-Zeitung **1911**, 1097. Ferner Staudinger, „Die Ketene" S. 49.

[4]) Der Sauerstoff wird nicht frei, sondern wird zur Autoxydation verbraucht.

Digitized by Google

Interessant ist bei der Autoxydation des Diäthylketens, daß beide Reaktionen nebeneinander herlaufen: Leitet man Sauerstoff in eine gekühlte Lösung von Diäthylketen ein, so erhält man ein explosives Diäthylketenperoxyd, dessen symmetrische Konstitution aus seinem Zerfall in Diäthylketon und Kohlensäure hervorgeht. Die Menge der Kohlensäure beträgt je nach den Versuchsbedingungen 35—60 Proz., woraus man auf die Menge des symmetrischen Peroxyds schließen kann. Als weiteres Reaktionsprodukt erhält man noch das Diäthylketenmonoxyd, das wie das Diphenylketenoxyd hochmolekular ist, und nicht näher untersucht wurde.

Wenn, wie bei der früheren Annahme über den Autoxydationsverlauf, das symmetrische Peroxyd das primäre Reaktionsprodukt wäre, so müßte sich das Monoxyd aus ihm unter Sauerstoffabspaltung oder aber durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Diäthylketen bilden. Beides ist nicht der Fall. Stellt man durch Autoxydieren bei tiefer Temperatur aus dem Diäthylketen das Peroxyd her und zersetzt dieses dann bei höherer Temperatur, so spaltet sich kein Sauerstoff ab, und es ist auch unter diesen Bedingungen die Kohlensäureabspaltung keine quantitative.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Diäthylketens.

Das Ausgangsmaterial, das Diäthylmalonsäureanhydrid wurde aus dem Diäthylmalonylchlorid[1]) nach den Einhornschen Angaben gewonnen.[2]) Hinzuzufügen ist nur,

---

[1]) Dem Entgegenkommen der Direktion der Höchster Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning verdanke ich eine größere Menge des wertvollen Materials und ich möchte nicht versäumen, bei dieser Gelegenheit nochmals meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen. Staudinger.

[2]) Einhorn, diese Annalen **359**, 145 (1908).

Digitized by Google

daß man am besten bei 6—8° arbeitet und dabei stark turbiniert, damit sich das Anhydrid in fester Form abscheidet. Die Hauptmenge des Wassers wurde durch starkes Pressen entfernt, dann wurde das Produkt im Exsiccator getrocknet. Beim Erhitzen zersetzt sich das Anhydrid in Keten und Kohlensäure; die Ausbeuten an Keten aus rohem Anhydrid sind wechselnd, weil das Anhydrid Feuchtigkeit sehr fest hält und deshalb ein Teil in Diäthylessigsäureanhydrid übergeführt wird, das als Nebenprodukt reichlich entsteht, aber infolge des höheren Siedepunktes leicht abgetrennt werden kann.

Tetraäthyldiketocyclobutan.

3 g Diäthylketen werden in einem Bombenrohr so lange im Wasserbad erhitzt, bis die Flüssigkeit beim Einstellen in die Kältemischung vollständig erstarrt, was nach etwa 6 Tagen der Fall ist. Das Polymerisationsprodukt wird durch Destillation im Vakuum gereinigt, Siedep. 95—97° bei 15 mm. Das farblose Destillat erstarrt zu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 23—24°, die einen campherähnlichen Geruch besitzen.

0,1753 g gaben 0,4710 CO_2 und 0,1652 H_2O.
0,0838 g „ in 10,4 g Benozl 0,225° Depression.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	Gef.
C	73,49	73,27
H	10,27	10,54
M	196	179

Beim Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbad wird das Diketon, zum Unterschiede vom unbeständigeren Tetramethyldiketocyclobutan, kaum angegriffen, leichter dagegen beim Erhitzen auf 150°. 3 g Diketon wurden mit 20 ccm 10 prozentiger Natronlauge 3 Tage im Bombenrohr auf 150° erhitzt, das auf der Natronlauge schwimmende Öl in wenig Äther aufgenommen, etwas Diäthylessigsäure, die durch Überführung in das Silbersalz identifiziert wurde, mit Sodalösung entfernt und nach

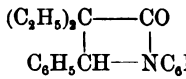
Digitized by Google

Abdestillieren des Äthers das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Es siedet fast konstant bei 82° unter 12 mm Druck und besteht nach der Analyse aus Tetraäthylaceton.[1]) Der Geruch des Ketons ist angenehm und ähnelt dem des Diisopropylketons.

0,1079 g gaben 0,3063 CO_2 und 0,1264 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef.
C	77,65	77,42
H	12,90	13,11

β-Lactam der β-Phenyl-α-diäthyl-β-anilidopropionsäure,



Zu 1,6 g Diäthylketen wurden 2,9 g Benzylidenanilin (1 Mol.) in 5 ccm Äther zugegeben, und das Reaktionsgemisch unter Abschluß von Luft und Feuchtigkeit stehen gelassen. Trotz Anwendung der konz. Lösung war das Keten, nach dem Geruch zu urteilen, erst nach 10 tägigem Stehen völlig in Reaktion getreten. Beim Abdunsten des Äthers schied sich das Lactam krystallisiert aus und wurde durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Schmelzp. 72—73°; Ausbeute 3,7 g.

0,1207 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{21}ON$	Gef.
N	5,2	5,35

Das Lactam ist ziemlich beständig und ist nach 30 stündigem Kochen mit einer 10prozentigen Lösung von Methylalkohol und Kali noch nicht völlig verseift. Die freie Anilidosäure schmilzt, nachdem sie durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther gereinigt ist, bei 115—116°.

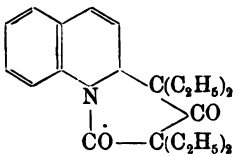
0,751 g gaben 3,4 ccm Stickgas bei 30° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{23}O_2N$	Gef.
N	4,61	4,85

[1]) C. Ulrich, Monatsh. 1892, 248, hat dieses Keton schon dargestellt; Siedep. 200—205°.

Digitized by Google

Diäthylketen-Chinolin,



Man läßt eine Lösung von 3 g Diäthylketen und 2 g Chinolin in 10 ccm absolutem Äther 5 Tage lang stehen, schüttelt mit ganz verdünnter Salzsäure zur Entfernung eines geringen Überschusses von Chinolin und mit Sodalösung zur Entfernung von etwas Diäthylessigsäure, die aus dem unveränderten Keten entstanden ist. Beim Abdunsten in ätherischer Lösung scheidet sich dann die Keten-Base krystallisiert aus, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Ausbeute 2,1 g vom Schmelzp. 76—77°.

0,1133 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{27}O_2N$	Gef.
N	4,31	4,53

Durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad mit verdünnter Salzsäure bildet sich aus der Keten-Base eine Säure, die der Säure des Dimethylketen-Chinolins entspricht, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Diäthylketen und Chinon.

In der Kälte lagert sich Diäthylketen (1 Mol.) an Chinon (1 Mol.) auch beim längeren Stehen in konz. ätherischer Lösung nicht an. Ein β-Lacton wurde nicht erhalten, während ein solches beim Dimethylketen gewonnen wird.

Um einen chinoiden Kohlenwasserstoff herzustellen, wurden 6,4 g Diäthylketen (2 Mol.) und 3,6 g Chinon (1 Mol.) in 10 ccm Benzol in einer Bombe 3 Tage auf 100° erhitzt. Es fand dabei Reaktion unter Kohlensäureabspaltung statt und es hatte sich ein Öl gebildet, das zum Teil aus dem polymeren Diäthylketen, zum Teil aus einem viel höher siedenden, dickflüssigen Körper

Digitized by Google

bestand, der im absoluten Vakuum zwischen 98 und 105° überdestillierte (Ausbeute 2 g) und nach der Analyse sich aus 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Keten unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure gebildet hatte.

Diäthylketen und Dibenzalaceton.

Beide Körper reagieren erst bei 100° miteinander. 3,3 g Diäthylketen (1 Mol.) und 7,7 g Dibenzalaceton (1 Mol.) werden ohne Lösungsmittel 6 Tage auf 100° in der Bombe erhitzt. Danach hat sich ein Teil des Ketens in sein Polymeres verwandelt und entsprechend ist ein Teil des Dibenzalacetons nicht in Reaktion getreten und wird wiedergewonnen. Ferner wurde durch Destillation im absoluten Vakuum ein bei 140° überdestillierendes dickflüssiges Öl erhalten, das nach der Analyse aus 1 Mol. Dibenzalaceton und 1 Mol. Diäthylketen besteht.[1])

Autoxydation des Diäthylketens.

Auf eine ätherische Diäthylketenlösung wirkt Sauerstoff bei — 80° nicht ein; auch bei längerem Durchleiten ist keine Bildung von Peroxyd bemerkbar. Bei — 20° dagegen trübt sich die Lösung nach 1—2 Minuten und nach etwa drei- bis vierstündigem Durchleiten hat sich ein dicker, weißer Niederschlag von Diäthylketenperoxyd abgeschieden. Filtriert man denselben auf einem auf — 80° gekühlten Filter ab, so explodiert das Peroxyd, das nach dem Auswaschen einen rein weißen Körper darstellt, spontan beim Berühren mit einem gekühlten Spatel unter heftigem Knall. Filtriert man es ohne Vorsichtsmaßregeln ab, so tritt die Explosion schon sofort beim Verdunsten des Äthers ein. Irgendwelche Versuche und Analysen konnten bei den gefährlichen Eigenschaften des Körpers nicht ausgeführt werden und es dürfte auch nicht ratsam sein, den Körper in größeren

[1]) Es könnte hier eventuell ein δ-Lacton vorliegen, wie es beim Diphenylketen und Benzalacetophenon erhalten worden ist. Vgl. die vorstehende Mitteilung.

Digitized by Google

Mengen herzustellen. In ätherischer Suspension dagegen ist das Peroxyd nicht explosiv, wenigstens wurde bei zahlreichen Versuchen keine Explosion beobachtet. Bei längerem Stehen und Erwärmen auf Zimmertemperatur zersetzt es sich unter Abspaltung von Kohlensäure, ohne daß dabei eine Explosion eintrat. Schüttelt man die ätherische Suspension des Peroxydes mit einer Jodkaliumlösung, so wird Jod frei gemacht, ebenso wird Titanschwefelsäure gelb gefärbt, das Peroxyd zeigt also die normalen Peroxydreaktionen.

Um die Spaltprodukte nachzuweisen, wurden 3,4 g Diäthylketen in 20 ccm bei — 20° autoxydiert und dann das Reaktionsprodukt sich selbst überlassen. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist das Peroxyd vollständig verschwunden; an der Trübung von vorgelegtem Barytwasser kann man die Bildung von Kohlensäure nachweisen. Es wird dann von einem geringen unlöslichen Niederschlag, der aus Diäthylketenmonoxyd besteht, abfiltriert und der Äther abdestilliert, wobei das Diäthylketon zum größten Teil mit übergeht. Zurück bleiben etwas harzige Bestandteile, eventuell unreines Diäthylketenmonoxyd. Das Diäthylketon konnte nicht rein dargestellt werden, weil es sich bei den geringen Mengen nicht ganz von Äther befreien ließ. Zur Identifizierung wurde es in das bei 137—139° schmelzende Semicarbazon übergeführt, das identisch mit einem aus reinem Diäthylketon dargestellten Produkt war.[1])

Das Diäthylketenmonoxyd kann man leichter als bei der Autoxydation des Diäthylketens in Lösung durch Einleiten von Sauerstoff in reines Keten herstellen. Die Masse erwärmt sich stark, so daß mit Eis gekühlt werden muß. Explosionen treten dabei nicht ein, weil sich das Peroxyd sofort zersetzt. Als Autoxydationsprodukte entsteht Diäthylketon, das im Vakuum abdestilliert wird, und ein gelbes Harz, das polymere Ketenoxyd, das durch

[1]) W. Dilthey, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2122 (1901). Schmelzpunkt 139°.

Digitized by Google

Zusatz von Äther in Form eines weißen Pulvers zurückbleibt. Die in Äther gelösten harzigen Stoffe stellen eventuell ein niedermolekulares Diäthylketenoxyd dar und wurden nicht weiter untersucht.

Das Diäthylketenoxyd ist in Chloroform leicht löslich, unlöslich in Äther und Petroläther und wird durch öfteres Auswaschen mit Äther gereinigt. Es ist amorph und läßt sich nicht umkrystallisieren, schmilzt unscharf bei 158—160°.

0,1131 g gaben 0,2602 CO_2 und 0,0903 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gef.
C	63,16	62,75
H	8,77	8,93

Um die Menge der beim Zerfall des Diäthylketenperoxyds sich entwickelnden Kohlensäure zu messen, wurde eine abgewogene Menge des Diäthylketens nach Zusatz eines Lösungsmittels im Sauerstoffstrom autoxydiert und die abgespaltene Kohlensäure in einer vorgelegten Spiralflasche mit Barytwasser aufgefangen, und dort durch Rücktitration des überschüssigen Baryts mit Bernsteinsäure bestimmt. Die Autoxydation wurde in der Regel bei — 20° vorgenommen. Nachdem alles Keten bei dieser Temperatur autoxydiert worden war, was man am Verschwinden der Farbe erkennen kann, wurde allmählich bei Zimmertemperatur erwärmen gelassen um den Zerfall des Peroxyds zu vervollständigen. Eine Spaltung des Peroxyds tritt schon auch bei —20° ein, wie man durch Kohlensäureentwicklung beobachten kann.

0,2752 g Keten, gelöst in 7 ccm Toluol, also etwa $^1/_8$ n-Lösung, verbrauchen 26,8 ccm $^1/_{10}$ n-Barytwasser, entsprechend 48,73 Proz. Kohlensäure.

0,2534 g Keten, gelöst in 26 ccm Toluol, also etwa $^1/_{10}$ n-Lösung, verbrauchen 25,2 ccm $^1/_{10}$ n-Barytwasser, entsprechend 49,7 Proz. Kohlensäure.

Um nachzuweisen, daß sich bei dem Zerfall des Peroxyds nicht Sauerstoff abspaltet, wurde Diäthylketen in Äther- oder Toluollösung bei — 20° autoxydiert, dann

Digitized by Google

bei -20^0 der Sauerstoff durch Kohlensäure verdrängt und das Peroxyd durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur zur Zersetzung gebracht. Das abgespaltene Gas wurde über Kalilauge in einem Azotometer aufgefangen, nachdem man die Gase vorher, um die Dämpfe organischer Flüssigkeiten zu kondensieren, eine kleine auf -80^0 gekühlte Spirale hatte passieren lassen.

Bei einzelnen Versuchen wurde entweder gar keine oder nur sehr geringe (bis zu 1 ccm) Sauerstoffentwicklung beobachtet, die eventuell von Versuchsfehlern herrührt. Bei den angewandten Mengen Keten, etwa $^1/_2$ g, hätten bei der Annahme, daß ungefähr 40 Proz. des Peroxyds unter Abspaltung eines Atoms Sauerstoff in Monoxyd übergehen, sich etwa 40 ccm Sauerstoff entwickeln müssen.

Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über hydroaromatische Alkohole und Ketone mit einer *gem.*-Dimethylgruppe;

von *K. v. Auwers* und *E. Lange.*

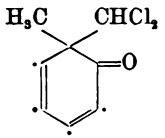
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

Eingelaufen am 10. Oktober 1913.

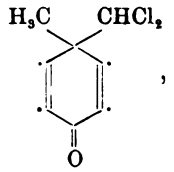
Über die einfachsten hydroaromatischen Verbindungen mit einer *gem.*-Dimethylgruppe liegen bis jetzt nur verhältnismäßig spärliche Angaben vor. Wir haben daher begonnen, die wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse herzustellen und in ihren Eigenschaften miteinander und mit den entsprechenden Substanzen ohne ein *gem.*-Dimethyl zu vergleichen, um festzustellen, ob sich jene Körper durch bestimmte Eigentümlichkeiten, namentlich in ihren physikalischen Eigenschaften, auszeichnen.

Digitized by Google

Als passendes Ausgangsmaterial boten sich die Ketone von den allgemeinen Formeln



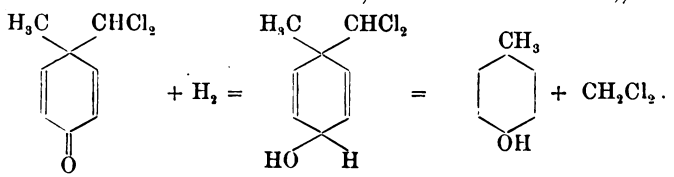
und



,

die aus o- und p-Methylphenolen, Chloroform und Alkali entstehen und dem einen von uns schon zur Gewinnung zahlreicher anderer hydroaromatischer Verbindungen gedient haben. Wir haben zunächst aus den beiden einfachsten Vertretern dieser Klasse von Ketonen eine Reihe von gesättigten *Alkoholen* und *Ketonen* dargestellt, über die im folgenden berichtet werden soll. Die Untersuchung der weiter aus diesen Substanzen gewonnenen gesättigten und ungesättigten *Kohlenwasserstoffe* ist noch nicht abgeschlossen; wir gehen daher auf diese Körper hier noch nicht ein.

Frühere Versuche, jene Derivate des Cyclohexadienons in solche des Cyclohexanons und Cyclohexanols zu verwandeln, scheiterten daran, daß der zur Verwendung kommende nascierende Wasserstoff die Ketone unter Abspaltung der chlorhaltigen Gruppe in die Phenole, aus denen sie entstanden waren, zurückverwandelte [1]), z. B.:

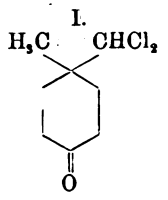
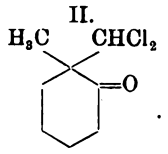


Erst die schöne Methode von Paal, die wir in der von Skita empfohlenen Vereinfachung anwandten, ermöglichte jene Umwandlung, und zwar in äußerst glatter Weise. Denn wenn man in eine wäßrig-alkoholische Lösung jener Ketone, die mit etwas Palladiumchlorür und Gummi arabicum versetzt ist, Wasserstoff einleitet,

[1]) Auwers u. Winternitz, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 465 (1902).

Digitized by Google

so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute die gesättigten Verbindungen

I.  und II. 

Nebenprodukte entstehen bei dieser Reaktion nicht; weder wird Chlor herausgenommen, noch wird sekundärer Alkohol gebildet; auch enthält das Reduktionsprodukt keine Spur ungesättigter Verbindung. Der äußere Verlauf der Reaktion war bei den einzelnen Versuchen verschieden: vielfach wurde der Wasserstoff mit solcher Heftigkeit verschluckt, daß das Gemisch sich lebhaft erwärmte und die Hydrierung von 100 g Keton in 1—$1^1/_4$ Stunde, ja selbst in 50 Minuten beendigt war; in anderen Fällen ging die Anlagerung von Wasserstoff wesentlich langsamer vor sich, so daß der Prozeß 5 bis 6 Stunden in Anspruch nahm, ohne daß übrigens dadurch die Ausbeute beeinträchtigt wurde. Nur ein Versuch mißlang gänzlich. Ob diese Verschiedenheiten durch ungleichartige Beschaffenheit der Palladiumsolution, oder durch Verunreinigungen des Wasserstoffs bedingt waren, haben wir noch nicht untersucht.

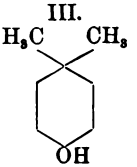
Wie die ursprünglichen Ketone halten auch diese gesättigten Verbindungen das Chlor sehr fest. Mehrfache Behandlung mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol lieferte nur Gemische chlorhaltiger Produkte, und ähnlich verliefen Versuche, unter wechselnden Bedingungen das Chlor durch Natriumamalgam herauszunehmen. Von den verschiedenen Versuchen, die chlorhaltigen Körper durch Jodwasserstoff und Metall zu reduzieren, sei nur erwähnt, daß Zink-Palladium und Salzsäure das p-Derivat (I) in eine Substanz verwandelten, die nach den Analysen die Zusammensetzung $C_8H_{14}Cl_2$ besaß. Es war also statt des Halogens der Sauerstoff

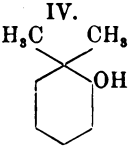
Digitized by Google

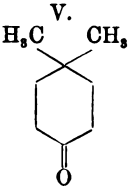
herausgenommen und vermutlich das *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexan* gebildet worden.

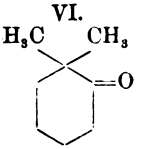
Nach diesen zahlreichen vergeblichen Versuchen war es fast überraschend, mit welcher Leichtigkeit der Ersatz von Chlor durch Wasserstoff gelang, als man *Natrium* und *feuchten Äther* als Reduktionsmittel anwandte. Schon die Rohprodukte waren völlig oder beinahe chlorfrei und konnten leicht weiter gereinigt werden. Die Ausbeuten betrugen allerdings nur gegen 50 Proz. der Theorie, da sich die reichliche Bildung hochsiedender Nebenprodukte, die vermutlich Pinakone darstellten, nicht vermeiden ließ.

Aus den so gewonnenen *Alkoholen* III und IV stellte man in üblicher Weise die zugehörigen *Ketone* V und VI durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dar.

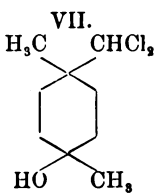
III. 

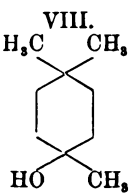
IV. 

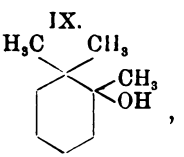
V. 

VI. 

Noch glatter als die Reduktion der beiden gesättigten chlorhaltigen Ketone verlief die entsprechend durchgeführte Umwandlung des *tertiären Alkohols* VII in die halogenfreie Verbindung VIII

VII. 

VIII. 

IX. 

da in diesem Falle die Bildung pinakonartiger Nebenprodukte ausgeschlossen war. Hier betrug die Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie.

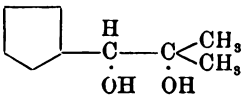
Wider Erwarten war es nicht möglich, die entsprechenden o-Derivate auf dem gleichen Wege darzustellen, denn während das chlorhaltige p-Keton mit

Digitized by Google

Magnesiumjodmethyl in quantitativer Ausbeute den Alkohol VII lieferte, entstand aus der o-Verbindung ein Produkt, das anscheinend durch Abspaltung von einem Molekül Salzsäure aus dem erwarteten Alkohol entstanden war. Die Untersuchung dieser Substanz steht noch aus.

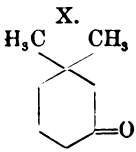
Zur Darstellung des *1,1,2-Trimethylcyclohexanols* (IX) mußte daher das *1,2-Dimethylcyclohexanon* (VI) mit Magnesiumjodmethyl behandelt werden; die Gewinnung dieses tertiären Alkohols war daher wesentlich umständlicher und kostspieliger als die der isomeren p-Verbindung.

Von den im vorstehenden aufgeführten Körpern war bisher nur das *1,2-Dimethylcyclohexanon* in der Literatur beschrieben, das Meerwein und Unkel[1]) auf einem sehr interessanten Wege, nämlich durch Umlagerung des Pinakons

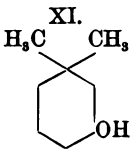


erhalten haben.[2]) Unsere Beobachtungen über diese Substanz stimmen mit den Angaben jener Autoren bis auf eine kleine Differenz bei den Siedepunkten gut überein. (Vgl. experimentellen Teil.)

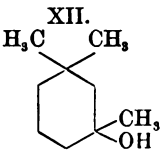
Außerdem sind die drei Körper der Metareihe



X.



XI.



XII.

bekannt, die Blanc und Crossley auf verschiedenen Wegen gewannen. Um diese Substanzen unmittelbar mit den isomeren Verbindungen vergleichen zu können,

---

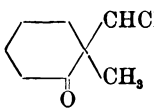
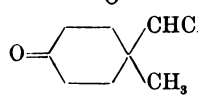
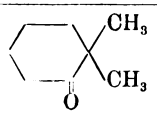
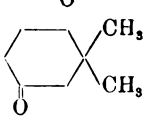
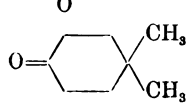
[1]) Diese Annalen **376**, 152 (1910).

[2]) Inzwischen hat Hr. Meerwein, wie wir einer brieflichen Mitteilung entnehmen, auch den zugehörigen Alkohol dargestellt und näher untersucht.

Digitized by Google

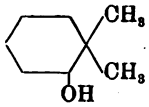
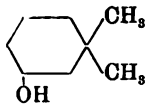
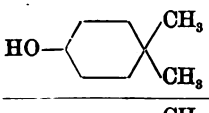
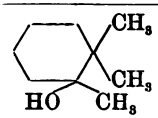
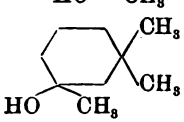
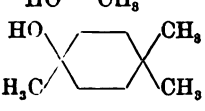
haben wir auch von ihnen Präparate dargestellt und konnten in allen Fällen die Literaturangaben im wesentlichen bestätigen. (Vgl. experimentellen Teil.)

In der folgenden Zusammenstellung geben wir die von uns gefundenen Werte der physikalischen Konstanten von den einzelnen Verbindungen, da sie mit den gleichen Meßinstrumenten ermittelt wurden und daher am ersten untereinander vergleichbar sind. Der leichteren Übersichtlichkeit halber sind in die Tabelle nur die Mittelwerte eingesetzt worden; die Einzeldaten und die Beobachtungen anderer Forscher finden sich im experimentellen Teil.[1])

Formel	Schmelzp.	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
	33°	129° (19″)	1,234	1,4998	0,0149
	48°	152° (15″)	1,258	1,5124	0,0154
	Öl	{ 62,5° (14,5″) }	0,915	1,4486	0,0135
	Öl	54° (8″)	0,906	1,4470	0,0134
	39°	73° (14″)	0,931	1,4550	0,0135

[1]) Die für das *1,1-Dimethylcyclohexanol-2* angeführten Zahlen beziehen sich auf ein von Hrn. Meerwein übersandtes Präparat das reiner als die von uns dargestellten Proben war. Auch das entsprechende *Keton* erhielten wir von Hrn. Meerwein; in diesem Fall erwiesen sich die verschiedenen Präparate als gleich rein. Für diese freundliche Unterstützung sagen wir dem genannten Forscher aufrichtig Dank.

Digitized by Google

Formel	Schmelzp.	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
	6°	80° (17″)	0,922	1,4645	0,0131
	12°	73,5° (8″)	0,909	1,4588	0,0131
	16°	85° (14″)	0,925	1,4630	0,0132
	Öl [1])	76° (16″)	0,926	1,4679	0,0132
	74°	—	—	—	—
	58°	79,5° (15″)	—	—	—

In den Zahlen der Tabelle ist von charakteristischen Beziehungen wenig bemerkbar. Nur die Erscheinung kehrt bei allen Gruppen wieder, daß mit zunehmender Annäherung des Carbonyls oder Hydroxyls an das *gem.*-Radikal der Siedepunkt sinkt, wie dies auch schon früher bei ähnlichen Substanzen beobachtet worden ist.[2]) Allerdings ist dieser Unterschied bei den o- und m-Derivaten z. T. nur gering. Eine andere Regelmäßigkeit, nach der im allgemeinen Alkohole ein etwas höheres spezifisches Gewicht haben als die zugehörigen Ketone, findet sich hier in zwei Fällen bestätigt, doch trifft bei den p-Deri-

[1]) Ob die Substanz bei niedriger Temperatur erstarrt, ist nicht untersucht worden; bei Zimmertemperatur blieben unsere Präparate flüssig.

[2]) Vgl. Wallach, diese Annalen **329**, 85 (1903); Auwers und Hessenland, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1802 (1908).

Digitized by Google

vaten nach den bisherigen Bestimmungen das Gegenteil zu. Bemerkenswert erscheint die wesentlich geringere Dichte der m-Verbindungen. Auch die Brechungsindizes sind bei diesen Substanzen am kleinsten; im übrigen läßt sich von diesen Konstanten nur sagen, daß sie bei den Ketonen niedriger sind, als bei den entsprechenden Alkoholen. Ein sehr gleichförmiges Bild zeigen die Dispersionswerte der chlorfreien Verbindungen.

Auch die — in der Tabelle nicht aufgeführten — Molrefraktionen und -dispersionen der verschiedenen Substanzen weisen keine bestimmten Beziehungen zu deren Konstitution auf. Die kleinen Abweichungen der $E\Sigma$-Werte von den berechneten Zahlen gehen bald nach oben, bald nach unten und liegen, mit einer Ausnahme, sämtlich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Insbesondere läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen, in welchen Fällen etwa bei derartigen Substanzen kleine *Depressionen* der molekularen und spezifischen Refraktion zu erwarten sind. Wir gehen daher vorläufig auf vereinzelte Beobachtungen, die merkwürdig erscheinen, nicht ein, sondern geben nur das bisher gesammelte Material im experimentellen Teil wieder. Die Frage nach dem spektrochemischen Verhalten dieser und ähnlicher Verbindungen soll noch weiter geprüft werden, wozu vor allem auch die Isomeren ohne *gem.*-Dimethylgruppen nach dieser Richtung hin genauer untersucht werden müssen.

Nur auf eine interessante Beobachtung, die uns von Hrn. Meerwein freundlichst mitgeteilt wurde, möchten wir im Einverständnis mit diesem Forscher schon jetzt kurz hinweisen. Während das *1,1-Dimethylcyclohexanon-2* optisch völlig normal ist — EM_D und $E\Sigma_D = \pm 0{,}00$ — ist bei dem entsprechenden *Diäthyl-* und dem *Dipropyl-*derivat die molekulare und spezifische Refraktion etwas zu niedrig, denn aus Hrn. Meerweins Daten berechnen sich für diese Verbindungen die Werte: $EM_D = -0{,}23$, bzw. $-0{,}17$ und $E\Sigma_D = \mathbf{-0{,}15}$, bzw. $\mathbf{-0{,}09}$. Dies

Digitized by Google

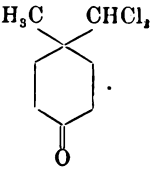
stimmt ganz zu der kürzlich aufgestellten Regel[1]), daß ein *gem.*-Dimethyl bei Verbindungen, die ihrem Bau nach optisch normal sein sollten, keine Depressionen hervorzurufen braucht, schwerere gem.-Dialkyle hingegen dazu imstande sind.

Ähnliche Beobachtungen finden sich übrigens auch sonst noch in der neuesten Literatur; die angegebenen Depressionen sind jedoch z. T. so außerordentlich stark, daß es uns angezeigt erscheint, dieses Material nicht ohne Nachprüfung oder anderweitige Bestätigung zu verwerten.

Experimenteller Teil.

A. Derivate der Parareihe.

1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-4,



1 g Palladiumchlorür löst man unter Erwärmen und Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in 40—50 ccm Wasser auf, desgleichen 2,5 g Gummi arabicum in etwa 150 ccm Wasser. Nach dem Erkalten vermischt man beide Flüssigkeiten und läßt die Lösung von 100 g 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2,5-on-4 in absolutem Alkohol hinzufließen. Sollte sich dabei etwas Keton ausscheiden, so fügt man noch so viel Alkohol hinzu als zur völligen Lösung erforderlich ist. Im ganzen braucht man 300 bis 400 ccm Alkohol. Das Einleiten des Wasserstoffs, der bei unseren Versuchen nicht besonders gereinigt wurde, geschieht unter einem geringen Überdruck — etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre — in bekannter Weise; je kräftiger dabei geschüttelt wird und je konzentrierter die Lösung des Ketons ist, um so schneller pflegt die Reaktion zu verlaufen. Verbraucht wurden bei unseren Versuchen

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 502 (1913).

Digitized by Google

durchschnittlich 24 Liter Wasserstoff statt 23,3; das Plus ist z. T. auf nicht völlige Dichtheit der Apparatur, z. T. auf Absorption des Wasserstoffs durch das ausgeschiedene Palladium zurückzuführen. Sobald kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird, verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, fügt Kochsalz zu und zieht dreimal mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert man das Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei es sofort konstant übergeht. Die Ausbeute beträgt 95 Proz. der Theorie.

Folgende Siedepunkte wurden an verschiedenen Präparaten beobachtet: Siedep.$_{15}$ = 142°, Siedep.$_{17}$ = 144°, Siedep.$_{22}$ = 148,5 —149,5°. Nach der Destillation erstarrt der Körper alsbald und kann durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther in großen, durchsichtigen Rhomboedern vom Schmelzp. 47—48° gewonnen werden. In den anderen organischen Mitteln ist er sehr löslich. Die Verbindung besitzt einen eigenartigen dumpfen und strengen Geruch, der zugleich entfernt an Moschus erinnert.

I. 0,2378 g gaben 0,4272 CO_2 und 0,1354 H_2O.
II. 0,2542 g „ 0,4616 CO_2 „ 0,1471 H_2O.
III. 0,1734 g „ 0,2534 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{12}OCl_2$	Gef. I	II	III
C	49,2	49,0	49,5	—
H	6,2	6,4	6,5	—
Cl	36,4	—	—	36,2

$d_4^{25,6} = 1,2216$; daraus: $d_4^{25,8} = 1,2214$; $d_4^{20} = 1,258$.[1])

$n_\alpha = 1,49459$, $n_D = 1,49775$, $n_\beta = 1,50402$, $n_\gamma = 1,50996$ bei 52,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}OCl_2$	46,47	46,69	0,74	1,21
Gef.	46,52	46,78	0,75	1,23
EM	+ 0,05	+ 0,09	+ 0,01	+ 0,02
EΣ	+ 0,03	+ 0,05	+ 1 %	+ 2 %

[1]) Dieser Wert ist etwas unsicher, da die Änderung der Dichte mit der Temperatur nur nach Analogien geschätzt wurde.

Digitized by Google

Das leicht erhältliche *Semicarbazon* der Verbindung krystallisiert aus heißem Methylalkokol in durchsichtigen, flachen Nadeln und Blättchen und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 199—200° und 202—203°.

0,1634 g gaben 0,1844 AgCl.

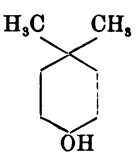
	Ber. für $C_9H_{15}ON_3Cl_2$	Gef.
Cl	28,1	27,9

Das *Oxim* entstand in guter Ausbeute bei 12stündigem Stehen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 5 g Keton, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7 g Ätznatron. Derbe, glasglänzende Platten. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1764 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.
0,1764 g „ 0,2422 AgCl. — 0,2173 g gaben 0,2970 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{13}ONCl_2$	Gef.	
N	6,7	7,2	
Cl	33,8	34,0	33,8

1,1-Dimethyl-cyclohexanol-4,



Zur Reduktion löste man je 25 g des chlorhaltigen Ketons in 600—650 ccm Äther, der mit Wasser gesättigt war, und preßte 45 g Natriumdraht hinein. Wenn nach einigen Stunden die Entwicklung von Wasserstoff nachgelassen hatte, gab man von Zeit zu Zeit einige Kubikzentimeter Wasser oder auch feuchten Äther hinzu, wobei kräftig umgeschüttelt wurde. Nach 24—48 stündiger Dauer des Versuches fügte man sehr vorsichtig Wasser hinzu, bis alles Natrium verbraucht war, hob die ätherische Schicht ab und destillierte zunächst die Hauptmenge des Äthers aus einem Bade von etwa 50° ab. Die zurückgebliebene konzentrierte ätherische Lösung wurde darauf mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Ab-

Digitized by Google

sieden des Äthers hinterbleibende Öl bestand zu etwa gleichen Teilen aus dem gewünschten Alkohol und zähen, dickflüssigen Kondensationsprodukten. Man vereinigte die Rückstände mehrerer Operationen, destillierte aus dem Gemisch zunächst im Vakuum nach Möglichkeit allen Alkohol ab und rektifizierte das Produkt schließlich je nach dem Grad seiner Reinheit noch ein oder mehrere Male gleichfalls unter vermindertem Druck. Aus 50 g Ausgangsmaterial wurden bestenfalls 17—18 g reines Dimethylcyclohexanol gewonnen, d. h. etwa 50 Proz. d. Th.

Der Alkohol bildet ein farbloses, zähflüssiges Öl von schwachem Terpentingeruch, das bei gewöhnlicher Temperatur keine Neigung zum Erstarren zeigte. In der Kälte erstarrte die Substanz jedoch vollständig und taute bei etwa 16° wieder auf. Die einzelnen Präparate siedeten bei 82,7—83,2° (12″), 84,0—84,4° (13″) und 84,8—85,2° (14″). — Siedep.$_{27}$ = 97,5—98,1°. — Siedep.$_{761}$ = 186°.

0,2314 g gaben 0,6343 CO_2 und 0,2612 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	74,9	74,8
H	12,6	12,6

I. $d_4^{23,6}$ = 0,9205; daraus $d_4^{23,95}$ = 0,9202; d_4^{20} = 0,923.
n_α = 1,45841, n_D = 1,46082, n_β = 1,46682, n_γ = 1,47174 bei 23,95°.

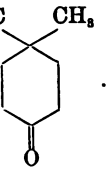
II. $d_4^{25,0}$ = 0,9218; daraus $d_4^{24,7}$ = 0,9220; d_4^{20} = 0,926.
n_α = 1,45896, n_D = 1,46128, n_β = 1,46716, n_γ = 1,47214 bei 24,7°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$		38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	I.	38,02	38,20	0,60	0,95
	II.	38,00	38,16	0,58	0,93
EM (Mittel)		− 0,29	− 0,29	+ 0,02	+ 0,01
EΣ („)		− 0,23	− 0,23	+ 4%	+ 1%

Die Bestimmungen wurden an zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt; da die spektrochemischen Werte gut übereinstimmen, scheint die beobachtete Depression des molekularen und spezifischen Brechungsvermögens dem Körper wirklich zuzukommen.

Digitized by Google

1,1-Dimethyl-cyclohexanon-4,



Zu einer Lösung von 10 g Kaliumbichromat und 8,5 g konz. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser wurden 6 g des eben beschriebenen Alkohols gegeben. Beim Umschütteln erwärmte sich die Flüssigkeit so stark, daß nach etwa 10 Minuten die Temperatur auf ungefähr 55° gestiegen war. Man ließ das Gemisch eine halbe Stunde stehen, erwärmte noch 10 Minuten gelinde auf dem Wasserbade und trieb darauf das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über. Das Destillat wurde nach Zusatz von Kochsalz ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der zweiten Destillation ging das Keton unter 14 mm Druck bei 72,4—73,4° über. Nach längerem Stehen erstarrte das Präparat zu durchsichtigen, großen, derben Säulen, die zwischen 38° und 40° schmolzen. Der Körper besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch. Die Ausbeute war gut.

0,2356 g gaben 0,6567 CO_2 und 0,2362 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
C	76,2	76,0
H	11,1	11,2

I. $d_4^{24,2} = 0{,}9282$; daraus $d_4^{20} = 0{,}932$.
$n_\alpha = 1{,}45126$, $n_D = 1{,}45374$, $n_\beta = 1{,}45972$, $n_\gamma = 1{,}46478$ bei 24,2°.

II. $d_4^{23,0} = 0{,}9275$; daraus $d_4^{22,45} = 0{,}9280$; $d_4^{20} = 0{,}930$.
$n_\alpha = 1{,}45096$, $n_D = 1{,}45334$, $n_\beta = 1{,}45941$, $n_\gamma = 1{,}46442$ bei 22,45°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$		36,79	36,95	0,58	0,93
Gef.	I.	36,60	36,77	0,59	0,94
	II.	36,59	36,75	0,59	0,94
EM (Mittel)		− 0,19	− 0,19	+ 0,01	+ 0,01
EΣ („)		− 0,15	− 0,15	+ 2%	+ 1%

Digitized by Google

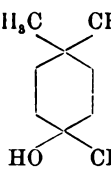
Die zweite Reihe von Bestimmungen wurde an dem Präparat I ausgeführt, das ein Jahr gestanden hatte und vor der Untersuchung frisch destilliert worden war. (Siedep.$_{20}$ = 78°.)

Das *Semicarbazon* des Ketons läßt sich leicht aus heißem Methylalkohol umkrystallisieren, bildet flache, weiße Prismen und schmilzt langsam erhitzt bei 202°, mäßig rasch erhitzt bei 204°.

0,1511 g gaben 30,7 ccm Stickgas bei 22,5° u. 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}ON_3$	Gef.
N	22,9	22,8

1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanol-4,



Dieser Körper läßt sich in bekannter Weise aus dem hydrierten chlorhaltigen Keton und Magnesiumjodmethyl in annähernd quantitativer Ausbeute gewinnen. Beispielsweise wurden aus 36 g Keton, 5,6 g Magnesium und 64 g Jodmethyl 36 g reiner Alkohol erhalten. Das in üblicher Weise isolierte Rohprodukt ging bei der ersten Destillation ohne Rückstand bei 141—141,5° (15″), bei einem zweiten Versuch zwischen 142,5 und 143,5° (16″) über und erstarrte sofort. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Weiche, verfilzte Nädelchen aus niedrigsiedendem Petroläther. Schmelzp. 86°.

0,1804 g gaben 0,2449 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{16}OCl_2$	Gef.
Cl	33,6	33,6

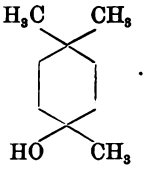
Kocht man den Alkohol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so spaltet er nicht Wasser ab, sondern wird in sein *Acetat* verwandelt. Glasglänzende, kleine Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 92—93°; Siedep.$_{23}$: 162°.

0,1810 g gaben 0,2039 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$	Gef.
Cl	28,0	27,9

Digitized by Google

1,1,4-Trimethyl-cyclohexanol-4,



Die Reduktion des chlorhaltigen Alkohols durch Natrium und feuchten Äther wurde in derselben Weise durchgeführt, wie oben angegeben ist. Aus 17 g Chlorderivat wurden 8—9 g chlorfreier Alkohol gewonnen, d. h. ungefähr 80 Proz. der Theorie.

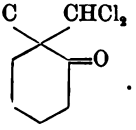
Der Körper siedet unter 11 mm Druck bei 75°, unter 15 mm bei 79—80°. Das Destillat erstarrt zu zentimeterlangen, seidenweichen Nadeln, die Perlmutterglanz besitzen und bei 58° schmelzen. Die Substanz besitzt einen durchdringenden campherartigen Geruch und verflüchtigt sich leicht beim Liegen an der Luft.

0,1547 g gaben 0,4283 CO_2 und 0,1795 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O$	Gef.
C	76,0	75,5
H	12,8	13,0

B. Derivate der Orthoreihe.

1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-2,



Wurde in derselben Weise wie die p-Verbindung dargestellt.

Der Körper siedet unter 13 mm bei 123°, unter 17 mm bei 127°, unter 19 mm bei 129°, unter 20 mm bei 130°. Frisch destilliert bildet er ein farbloses Öl; dieses färbt sich allmählich gelblich und wird bei längerem Aufbewahren fest. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen derben, glasglänzenden Prismen lag bei 33°. Der Geruch der Verbindung erinnert etwas an Campher und Menthon.

0,3021 g gaben 0,4485 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{12}OCl_2$	Gef.
Cl	36,4	36,5

Digitized by Google

I. $d_4^{17,5} = 1{,}2350$; daraus $d_4^{20} = 1{,}233$.
$n_\alpha = 1{,}49798$, $n_D = 1{,}50076$, $n_\beta = 1{,}50738$, $n_\gamma = 1{,}51332$ bei 17,5°.

II. $d_4^{26,2} = 1{,}2284$; daraus $d_4^{26,45} = 1{,}2282$; $d_4^{20} = 1{,}234$.
$n_\alpha = 1{,}49434$, $n_D = 1{,}49691$, $n_\beta = 1{,}50372$, $n_\gamma = 1{,}50924$ bei 26,45°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}OCl_2$		46,47	46,69	0,74	1,21
Gef.	I.	46,28	46,50	0,74	1,20
	II.	46,25	46,45	0,74	1,17
EM (Mittel)		− 0,21	− 0,22	± 0,00	− 0,02
EΣ („)		− 0,11	− 0,11	± 0%	− 2%

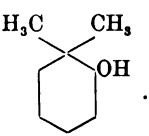
Das zweite Präparat war über das Semicarbazon gereinigt worden.

Dieses *Semicarbazon* schied sich aus heißem Methylalkohol als feines Krystallpulver ab und schmolz, mäßig rasch erhitzt, bei 195°.

0,1378 g gaben 0,1573 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{15}ON_3Cl_2$	Gef.
Cl	28,1	28,2

1,1-Dimethyl-cylohexanol-2,



Die Darstellung geschah in der gleichen Weise, wie die der p-Verbindung. Meist wurden sechs Portionen von je 25 g chlorhaltigem Keton, 45 g Natrium und 600 bis 650 ccm Äther nebeneinander verarbeitet. Aus 50 g Keton wurden durchschnittlich 15—16 g Alkohol gewonnen oder 45—50 Proz. der Theorie.

Der Alkohol bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, schwerflüssiges Öl. Bei den verschiedenen Präparaten fand man folgende Siedepunkte: Siedep.$_{14}$ = 77° bis 78°, Siedep.$_{17}$ = 80—81,8°, Siedep.$_{18}$ = 81,0—81,5°, Siedep.$_{19}$ = 82—84°.

0,1754 g gaben 0,4851 CO_2 und 0,1993 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	74,9	75,4
H	12,6	12,7

Digitized by Google

I. $d_4^{24,1} = 0{,}9256$; daraus $d_4^{20} = 0{,}929$.
$n_\alpha = 1{,}46276$, $n_D = 1{,}46521$, $n_\beta = 1{,}47093$, $n_\gamma = 1{,}47569$ bei 24,1°.

II. $d_4^{23,7} = 0{,}9260$; daraus $d_4^{23,55} = 0{,}9261$; $d_4^{20} = 0{,}929$.
$n_\alpha = 1{,}46355$, $n_D = 1{,}46600$, $n_\beta = 1{,}47192$, $n_\gamma = 1{,}47677$ bei 23,55°.

III. $d_4^{25,5} = 0{,}9249$; daraus $d_4^{20} = 0{,}929$.
$n_\alpha = 1{,}46226$, $n_D = 1{,}46482$, $n_\beta = 1{,}47063$, $n_\gamma = 1{,}47560$ bei 25,5°.

IV. $d_4^{22,4} = 0{,}9257$; daraus $d_4^{20} = 0{,}928$.
$n_\alpha = 1{,}46404$, $n_D = 1{,}46640$, $n_\beta = 1{,}47240$, $n_\gamma = 1{,}47735$ bei 22,4°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$		38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	I.	38,11	38,28	0,58	0,91
	II.	38,14	38,31	0,59	0,93
	III.	38,10	38,28	0,59	0,94
	IV.	38,19	38,35	0,59	0,94
E M (Mittel)		− 0,16	− 0,16	+ 0,02	± 0,00
E Σ („)		− 0,12	− 0,12	+ 3%	± 0%

Die beiden ersten und die vierte Beobachtungsreihe beziehen sich auf drei verschiedene Präparate; für die dritte wurde das Präparat II verwendet, durch das man zuvor 2 Stunden lang unter gelindem Erwärmen trocknes Kohlendioxyd geleitet hatte, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen.

Trotz der guten Übereinstimmung ihrer Eigenschaften sind unsere Präparate nicht ganz rein gewesen, denn beim Abkühlen erstarrten sie nicht vollkommen, während dies bei einer von Hrn. Meerwein zur Verfügung gestellten Probe — Schmelzp. 6° — der Fall war. Wir haben daher auch die Konstanten des Meerweinschen Präparates bestimmt, und zwar einmal vor (I) und einmal nach (II) der Destillation.

I. $d_4^{22,4} = 0{,}9208$; daraus $d_4^{20} = 0{,}923$.
$n_\alpha = 1{,}45966$, $n_D = 1{,}46202$, $n_\beta = 1{,}46765$, $n_\gamma = 1{,}47252$ bei 22,4°. — $n_D^{20} = 1{,}4631$.

II. Siedep.$_{10}$ = 81,4—82,0°. — $d_4^{22,8} = 0{,}9200$; daraus $d_4^{20} = 0{,}922$.
$n_\alpha = 1{,}46076$, $n_D = 1{,}46311$, $n_\beta = 1{,}46884$, $n_\gamma = 0{,}47373$ bei 22,8°. — $n_D^{20} = 1{,}4644$.

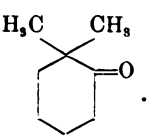
Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef. I.	38,08	38,25	0,57	0,91
Gef. II.	38,19	38,36	0,58	0,92
EM (von II.)	− 0,11	− 0,11	+ 0,01	− 0,01
ΣM (—)	− 0,09	− 0,09	+ 2%	− 1%

Wenn auch Dichte und Brechungsindizes des reinen Präparates etwas anders sind als bei unseren Produkten, so weist es doch auch eine leichte Depression des Brechungsvermögens auf.

Während unsere Bestimmungen der Dichte und des Brechungsindex an dem Meerweinschen Präparate genau mit Hrn. Meerweins eigenen Angaben: $d^{20} = 0{,}9235$ oder $d_4^{20} = 0{,}922$ und $n_D^{20} = 1{,}4646$ übereinstimmen, fanden wir den Siedepunkt etwas höher, nämlich bei 81,4° bis 82,0° unter 19 mm Druck, während nach Hrn. Meerwein die Substanz unter 12 mm Druck bei 71° sieden soll. Wir haben daraufhin die Siedepunkte des von Hrn. Meerwein und der von uns dargestellten Präparate mehrfach unter verschiedenen Bedingungen miteinander verglichen und sie bis auf etwa 0,5° übereinstimmend, jedoch stets höher als der letzten Angabe entspricht gefunden. Nach unseren Beobachtungen siedet der reine Alkohol unter 760 mm Druck bei 177,0—177,5° (Faden ganz i. D.; Temp. des Bades: 210°); unter 17 mm bei 80—80,5° (Faden ganz i. D.).

1,1-Dimethyl-cyclohexanon-2,



37 g Dimethylcyclohexanol wurden mit 60 g Kaliumbichromat, 50 g konz. Schwefelsäure und 300 g Wasser in der oben beschriebenen Weise oxydiert. Das mit Wasserdampf übergetriebene Keton siedete unter 774 mm bei 172°, unter 14—15 mm bei 62,4—63,2°. Meerwein und Unkel[1]) fanden Siedep.$_{758}$ = 170,2—170,4°; Siedep.$_{14}$ =

[1]) Diese Annalen **376**, 160 (1910).

Digitized by Google

59,5°. Zur Reinigung wurde die gesamte Menge des Ketons in sein *Semicarbazon* — Schmelzp. 197—198° (M. und U.: 196—197°) — übergeführt und daraus durch Erwärmen mit 30 prozentiger Schwefelsäure regeneriert. Das farblose, leicht bewegliche Öl siedete nunmehr unter 757 mm bei 172,0—172,5° (Faden ganz im Dampfe). Der Geruch erinnert, wie Meerwein und Unkel angeben, an Campher und Menthon.

0,0926 g gaben 0,2592 CO_2 und 0,0937 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
C	76,2	76,3
H	11,1	11,3

Optisch untersucht wurden zwei von uns dargestellte Präparate (I und II) und ein drittes, das wir Hrn. Meerwein verdanken (III). Sämtliche Proben waren über das Semicarbazon gereinigt.

I. $d_4^{20,0} = 0{,}9145$; daraus $d_4^{19,9} = 0{,}9146$.
$n_\alpha = 1{,}44624$, $n_D = 1{,}44863$, $n_\beta = 1{,}45443$, $n_\gamma = 1{,}45940$ bei 19,9°.

II. $d_4^{20,4} = 0{,}9151$; daraus $d_4^{20} = 0{,}915$.
$n_\alpha = 1{,}44674$, $n_D = 1{,}44903$, $n_\beta = 1{,}45483$, $n_\gamma = 1{,}45980$ bei 20,4°.

III. $d_4^{20,2} = 0{,}9133$; daraus $d_4^{20,5} = 0{,}9131$; $d_4^{20} = 0{,}914$.
$n_\alpha = 1{,}44503$, $n_D = 1{,}44733$, $n_\beta = 1{,}45313$, $n_\gamma = 1{,}45814$ bei 20,5°.

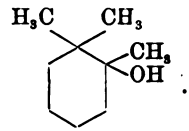
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$		36,79	36,95	0,58	0,93
Gef.	I.	36,79	36,96	0,58	0,94
	II.	36,80	36,96	0,58	0,93
	III.	36,76	36,92	0,58	0,93
EM (Mittel)		− 0,01	± 0,00	± 0,00	± 0,00
ΣM („)		− 0,01	± 0,00	± 0%	± 0%

Die Konstanten aller Präparate stimmen vorzüglich überein und entsprechen auch früheren Beobachtungen von Meerwein und Unkel, die $d^{20} = 0{,}9141$ oder $d_4^{20} = 0{,}913$ und $n_D^{20} = 1{,}44744$ fanden. Nur der Siedepunkt liegt nach unseren Versuchen, die wir mit den Präparaten verschiedener Herkunft nebeneinander an-

Digitized by Google

stellten, etwa 2° höher als jene Autoren angeben, nämlich bei 172—172,5° (Faden g. i. D.) unter 758 mm Druck.

1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-2,



Wurde aus dem Keton und Grignardschem Reagens in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.

Von zwei verschiedenen Präparaten siedete das eine bei 75,8° unter 16 mm, das andere bei 81,4—81,8° unter 20 mm Druck. Der Körper ist ein farbloses Öl von strengem, campherähnlichem Geruch, dessen Dämpfe Brennen in den Augen verursachen, wenn man einige Zeit mit ihm arbeitet.

0,2683 g gaben 0,7517 CO_2 und 0,3080 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O$	Gef.
C	76,0	76,4
H	12,7	12,8

Läßt man das Öl an der Luft stehen, so überzieht es sich alsbald mit einer Krystallhaut; verreibt man es mit Wasser, so erstarrt es sofort zu weißen Krystallen, indem der Alkohol ein halbes Molgewicht Wasser aufnimmt und in ein festes Hydrat übergeht. Die Krystalle schmelzen bei 41°; die Schmelze ist trübe, da das Wasser wieder abgespalten wird.

0,1950 g gaben 0,5111 CO_2 und 0,2268 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O + {}^1/_2H_2O$	Gef.
C	71,5	71,5
H	12,6	13,0

Im Exsiccator über Phosphorpentoxyd zerfließen die Krystalle bald zu einem Öl, d. h. zu wasserfreiem Alkohol.

Optisch untersucht wurden ein ursprüngliches Präparat (I) und eine aus dem Hydrat über Pentoxyd regenerierte Probe (II), die nochmals destilliert worden war.

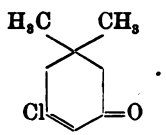
Digitized by Google

I. $d_4^{18,4} = 0{,}9274$; daraus $d_4^{20} = 0{,}926$.
$n_\alpha = 1{,}46620$, $n_D = 1{,}46866$, $n_\beta = 1{,}47454$ bei 18,4°.[1])
II. $d_4^{19,9} = 0{,}9258$; daraus $d_4^{20} = 0{,}926$.
$n_\alpha = 1{,}46542$, $n_D = 1{,}46788$, $n_\beta = 1{,}47367$, $n_\gamma = 1{,}47862$ bei 19,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O$	42,90	43,09	0,64	1,04
Gef. I.	42,46	42,66	0,66	—
Gef. II.	42,48	42,67	0,64	1,03
EM (Mittel)	− 0,43	− 0,43	+ 0,01	− 0,01
EΣ („)	− 0,30	− 0,30	+ 2%	− 1%

C. Derivate der Metareihe.

1,1-Dimethyl-5-chlor-cyclohexen-4-on-3,



Dieser Körper, der als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der gesättigten Verbindungen diente, wurde aus Dimethyldihydroresorcin und Phosphortrichlorid nach den von Crossley mit Le Sueur[2]) und Renouf[3]) ausgearbeiteten Vorschriften dargestellt und in der richtigen Ausbeute erhalten. Als Siedepunkte fanden wir bei verschiedenen Präparaten $Siedep._9 = 86°$ und $Siedep._{15} = 92°$, was mit der Angabe von Crossley und Renouf: $Siedepunkt_{20} = 99°$ hinreichend übereinstimmt.

Da die spektrochemische Untersuchung dieses ungesättigten chlorhaltigen Ketons Interesse bot, wurde sie an zwei verschiedenen Proben vorgenommen; eine von ihnen wurde überdies zur Prüfung der Reinheit analysiert.

0,1609 g gaben 0,1450 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{11}OCl$	Gef.
Cl	22,4	22,3

[1]) Bei der Bestimmung von n_γ ist ein Ablesefehler vorgekommen, der nicht mehr richtig gestellt werden konnte.

[2]) Journ. chem. Soc. **83**, 117 (1903).

[3]) Journ. chem. Soc. **91**, 69 (1907).

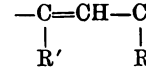
Digitized by Google

I. $d_4^{15,6} = 1{,}0884$; daraus $d_4^{20} = 1{,}084$.
$n_\alpha = 1{,}49403$, $n_D = 1{,}49793$, $n_\beta = 1{,}50793$, $n_\gamma = 1{,}51684$ bei 15,6°. — $n_D^{20} = 1{,}4959$.

II. $d_4^{19,7} = 1{,}0841$; daraus $d_4^{20} = 1{,}084$.
$n_\alpha = 1{,}49175$, $n_D = 1{,}49547$, $n_\beta = 1{,}50550$, $n_\gamma = 1{,}51434$ bei 19,7°. — $n_D^{20} = 1{,}4953$.

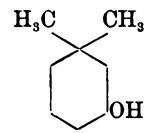
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{11}OCl$		41,13	41,35	0,75	1,22
Gef.	I.	42,41	42,69	1,01	1,65
	II.	42,41	42,68	1,01	1,64
EM (Mittel)		+ 1,28	+ 1,34	+ 0,26	+ 0,43
$E\Sigma$ („)		+ 0,81	+ 0,85	+ 35%	+ 35%

Für Ketone mit der Atomgruppierung



zu denen der Körper gehört, sind von Auwers und Eisenlohr[1]) die „Normalwerte“ $E\Sigma$-Refraktion = + **0,85** und $E\Sigma$-Dispersion = + **30—40** Proz. angegeben worden. Die gefundenen spezifischen Exaltationen stimmen damit vorzüglich überein; gleichzeitig ein weiteres Beispiel für die kürzlich festgestellte Tatsache[2]), daß ein Chloratom in seiner spektrochemischen Wirkung etwa einem Methyl gleichzusetzen ist.

1,1-Dimethyl-cyclohexanol-3,



Der Alkohol wurde nach Crossley und Renouf[3]) durch Reduktion des chlorhaltigen Ketons mit Natrium und feuchtem, alkoholhaltigen Äther dargestellt und gleichfalls in der von den Autoren angegebenen Ausbeute gewonnen. Die Präparate zweier verschiedenen Darstellungen siedeten beide unter 8 mm Druck konstant bei 73—74°. Crossley und Renouf fanden $Siedep._{35} = 99{,}5°$

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 29 (1911).
[2]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2781 (1912).
[3]) Journ. chem. Soc. **87**, 1494 (1905); **91**, 70 (1907).

Digitized by Google

und Siedep.$_{42}$ = 104,5—106,5°; Blanc[1]) Siedep.$_{15}$ = 78°. In der Kälte erstarrte die Substanz vollständig und schmolz in Übereinstimmung mit den Literaturangaben gegen 12°.

I. $d_4^{13,8} = 0{,}9144$; daraus $d_4^{13,7} = 0{,}9145$; $d_4^{20} = 0{,}909$.
$n_\alpha = 1{,}45903$, $n_D = 1{,}46149$, $n_\beta = 1{,}46741$, $n_\gamma = 1{,}47228$ bei 13,7°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}4562$.

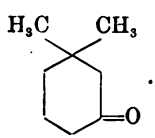
II. $d_4^{19,5} = 0{,}9091$; daraus $d_4^{19,7} = 0{,}9089$; $d_4^{20} = 0{,}909$.
$n_\alpha = 1{,}45655$, $n_D = 1{,}45893$, $n_\beta = 1{,}46476$, $n_\gamma = 1{,}46964$ bei 19,7°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}4564$.

Perkin sen.[2]) fand $d_4^{14,1} = 0{,}9128$; daraus $d_4^{20} = 0{,}908$, und $n_\alpha^{14,1} = 1{,}45944$; daraus $n_\alpha^{20} = 1{,}4568$.

Blanc gibt an: $d_{15}^{15} = 0{,}9129$, woraus sich $d_4^{20} = 0{,}908$ ergibt.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$		38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	I.	38,30	38,47	0,60	0,94
	II.	38,35	38,52	0,60	0,95
EM (Mittel)		+ 0,03	+ 0,03	+ 0,03	+ 0,02
ΣM („)		+ 0,02	+ 0,02	+ 5%	+ 2%

1,1-Dimethyl-cyclohexanon-3,



Wurde in üblicher Weise aus dem Alkohol durch Oxydation mit Beckmannschem Gemisch dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt. Das Semicarbazon erweichte bei 195° und schmolz bei 198°; Crossley und Renouf[3]) geben 195° als Schmelzpunkt an, Blanc[4]) 203°. Léser[5]) 198° — Erweichen bei 195° —.

Das reine Keton siedete unter 8 mm Druck konstant bei 54°; Crossley und Renouf fanden Siedep.$_{25}$ = 75,5°. Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt nach den Angaben verschiedener Forscher bei 173—174°.

[1]) Bull. [4] **3**, 785 (1908).
[2]) Journ. chem. Soc. **87**, 1493 (1905).
[3]) Journ. chem. Soc. **91**, 81 (1907).
[4]) Compt. rend. **144**, 143 (1907).
[5]) Bull. [3] **21**, 549 (1899).

Digitized by Google

$d_4^{18,6} = 0{,}9068$; daraus $d_4^{20} = 0{,}906$.

$n_\alpha = 1{,}44513$, $n_D = 1{,}44763$, $n_\beta = 1{,}45352$, $n_\gamma = 1{,}45851$ bei 18,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$	36,79	36,95	0,58	0,94
Gef.	37,02	37,20	0,60	0,96
EM	+ 0,23	+ 0,25	+ 0,02	+ 0,02
EΣ	+ 0,18	+ 0,20	+ 3%	+ 2%

Aus dem Keton und Magnesiumjodmethyl entstand in quantitativer Ausbeute das bereits von Crossley und Gilling[1]) auf gleiche Weise dargestellte *1,1,3-Trimethyl-cyclohexanol.* Große, derbe, durchsichtige Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 74°; Crossley u. Gilling: 72,5°.

Stereoisomerie bei inaktiven Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff;

von *E. Wedekind* und *K. Bandau.*

[47. Mitteilung[2]) über das asymmetrische Stickstoffatom.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingelaufen am 19. Oktober 1913.)

Stereoisomerie von asymmetrischen Ammoniumsalzen, die aus *kohlenstoff*aktiven Tertiärbasen und inaktiven Halogenalkylen oder aus inaktiven Tertiärbasen und aktiven Halogenalkylen entstehen, ist durch die Arbeiten von H. O. Jones[3]), M. Scholtz[4]), sowie von E. und

[1]) Journ. chem. Soc. **97**, 2220 (1910).

[2]) Die letzten Mitteilungen s. Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1298, 2940 (1912) und **46**, 1895 (1913).

[3]) Proc. Cambr. Philos. Soc. **22**, 466 (1904).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3627 (1904); **38**, 595, 1289 usw. (1905).

Digitized by Google

O. Wedekind und F. Ney[1]) bekannt geworden; in einer homologen Reihe von *N-Alkyltetrahydroisochinoliniumessigsäure-l-menthylestern*, deren Isomerieverhältnisse durch die Symbole (N − ... C −) und (N + ... C −) dargestellt wurden, konnten im besonderen die Bedingungen ermittelt werden, von denen die Stabilitätsverhältnisse der isomeren Salzpaare abhängen: je nach der Natur des Alkyls am Stickstoff erfolgt die Umlagerung des einen Salzes unmeßbar schnell, unmeßbar langsam oder meßbar schnell.

Diese Erfahrung konnte für eine weitere Aufgabe verwertet werden, welche den Gegenstand dieser Mitteilung bildet; es sollte das Auftreten von Stereoisomerie bei *inaktiven* Salzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff nachgewiesen werden. Im einfachsten Fall sind Isomere vorauszusehen, welche folgenden Symbolen entsprechen:

$$\left\{\begin{matrix} C+ \ldots N+ \\ C- \ldots N- \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} C+ \ldots N- \\ C- \ldots N+ \end{matrix}\right\}.$$

Diese sollten dann noch in die optischen Antipoden spaltbar sein.

Das Vorhandensein einer derartigen Stereoisomerie konnte nun zunächst in der *Tetrahydroisochinolin*reihe nachgewiesen werden[2]), und zwar durch Verwendung der leicht zugänglichen *N-Alkyl-1-alkyltetrahydroisochinoline*, welche wir ungefähr gleichzeitig mit M. Freund und G. Bode[3]) durch Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 456 (1908); **42**, 2138 (1909); **45**, 1298 (1912).

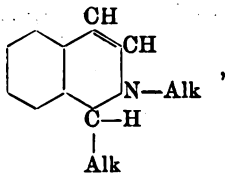
[2]) Als diese Versuche der Hauptsache nach schon abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von M. Scholtz [Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2121 (1910)], die ein ähnliches Problem zum Gegenstand hat. Scholtz ging aber von einer Verbindung mit *zwei* asymmetrischen Kohlenstoffatomen, dem N-Äthyl-α-methyl-α'-phenylpiperidin, aus, das mit Allyljodid zwei Jodide, ein festes und ein öliges Salz lieferte. Diese Untersuchung wurde nicht auf homologe Salze ausgedehnt, so daß der erwähnte Fall bisher vereinzelt geblieben ist.

[3]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1750 (1909); obwohl wir andere Basen dargestellt haben als Freund und Bode, können wir von einer Formulierung des einfachen Vorganges absehen.

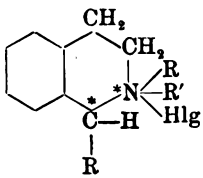
Digitized by Google

auf Isochinolinjodalkylate und Hydrierung der zunächst gebildeten Dihydrobasen dargestellt haben.

Diese N-Alkyl-1-alkyldihydroisochinoline



wären natürlich an sich auch für unsere Zwecke geeignet gewesen, wenn nicht die Veränderlichkeit der Basen und besonders ihrer Jodalkylate sehr störend gewesen wäre. Immerhin konnten schon hier Andeutungen für das Vorhandensein von isomeren Salzen gefunden werden; das *N-Äthyl-benzyl-1-äthyldihydroisochinoliniumjodid* zerfällt beim Umkrystallisieren in zwei Fraktionen, die eine Schmelzpunktsdifferenz von 20° aufweisen. Um so besser bewährten sich die *Tetra*hydrobasen, welche mit Halogenalkylen durchweg beständige und gut krystallisierte Ammoniumsalze



liefern.[1])

In diesen Verbindungen sind die beiden asymmetrischen Atome (in der Formel mit * gekennzeichnet) einander benachbart. Die oben angedeuteten Erfahrungen veranlaßten uns von der Einführung von $R = CH_3$ abzusehen, da die Methylgruppe — wohl infolge der großen Labilität der einen Modifikation — bei entsprechenden optisch-aktiven Systemen dem Auftreten der Isomerie hinderlich ist. Wir wählten für unsere

[1]) Freund und Bode (s. o.) gewannen lediglich die Jodmethylate des Dimethyl-, Äthylmethyl-, Phenylmethyl- und Benzylmethyltetrahydroisochinolins.

Digitized by Google

Versuche folgende Basen, von denen zwei stellungsisomer sind:

N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin,
N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin,
N-Propyl-1-äthyltetrahydroisochinolin,
N-Propyl-1-propyltetrahydroisochinolin.

Als Halogenalkyle, die mit diesen Basen vereinigt wurden, dienten Benzylbromid, Benzyljodid und Allyljodid, die sich in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs von jeher bewährt haben.

In der Mehrzahl der Fälle konnten die erwarteten stereoisomeren Salze durch fraktionierte Krystallisation der Rohprodukte aus verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen werden; die Löslichkeitsunterschiede waren zuweilen erheblich. Die Halogenalkylate der beiden stellungsisomeren Propylbasen zeigten insofern ein sehr abweichendes Verhalten, als die N-Propylsalze eine viel größere Löslichkeit hatten als die C-Propylsalze, so daß bei ersteren die Versuche zur Zerlegung in die isomeren Formen einstweilen ergebnislos blieben; auch die N-Propyl-C-propylsalze versagten — abgesehen von dem in zwei Formen existierenden Jod*allylat* — aus demselben Grunde.

Da den Isomeren das charakteristische Drehungsvermögen fehlt, haben wir uns besonders bemüht, sie durch andere Eigenschaften als Individuen zu charakterisieren und zu unterscheiden. Die Zersetzungspunkte, die zudem stets eine gewisse Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit haben, genügen hierfür nicht; es hat sich sogar gezeigt, daß gewisse Isomerenpaare *denselben* Zersetzungspunkt haben, trotzdem bestehen keine Zweifel über ihre Verschiedenheit, da sie — abgesehen von den Löslichkeitsdifferenzen — durch ihre *Krystallformen* scharf unterschieden sind. Bei dem guten Krystallisationsvermögen der meisten Salze dieser Reihe ist uns denn auch häufig gelungen, *meßbare* Krystalle zu gewinnen; die ausführlichen Daten dieser

Digitized by Google

Messungen sind im experimentellen Teil den Analysen der einzelnen Salze beigefügt.

Nachstehende Tabelle[1]) gibt einen Überblick über die isomeren Salze und ihre Eigenschaften (die hochschmelzenden Salze sind als α-, die niedrig schmelzenden als β-Formen bezeichnet).

R am C	R am N	R′ = addiertes Alkyl	Anion	Zersetzungsp.		Löslichk.	
				α	β	α	β
C_2H_5	C_2H_5	C_7H_7	Br	215°	195°	*s*	*l*
C_2H_5	C_2H_5	C_7H_7	J	195°	195°	—	—
C_2H_5	C_2H_5	C_7H_7	Campher-sulfosäure	168—170°	105°	—	—
C_2H_5	C_2H_5	C_7H_7	Brom-campher-sulfosäure	185—187°	218°	—	—
C_2H_5	C_2H_5	C_3H_5	J	192°	153°	*s*	*l*
C_3H_7	C_2H_5	C_7H_7	Br	204—205°	187—190°	*s*	*l*
C_3H_7	C_2H_5	C_7H_7	J	174°	165—166°	*s*	*l*
C_3H_7	C_2H_5	C_3H_5	J	165—167°	165—167°	*s*	*l*
C_2H_5	C_3H_7	C_3H_5	J	nur ein Salz			
C_3H_7	C_3H_7	C_7H_7	Br (J)	„ „ „			
C_3H_7	C_3H_7	C_3H_5	J	174—175°	165—167°	*s*	*l*

Sämtliche Salze sind *monoklin* mit Ausnahme der α-Form des N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodides, welches *rhombisch* krystallisiert; Näheres s. experimenteller Teil.

Wie man sieht, haben die Salze mit dem höheren Zersetzungspunkt durchweg auch die geringere Löslichkeit. Von den beiden Fällen, in denen die Isomeren den gleichen Zersetzungspunkt haben, sind die beiden *N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinumjodide* hervorzuheben: hier erfolgte die Trennung nicht auf Grund der verschiedenen Löslichkeit, sondern direkt durch *Auslese*, da die schön ausgebildeten Krystalle sich auch im Habitus genügend scharf unterschieden. Der Zusammenhang mit den *Bromiden*, die durch fraktionierte Krystallisation ge-

[1]) Vgl. die Formel auf S. 328; *s* bedeutet schwerlöslich, *l* leichtlöslich.

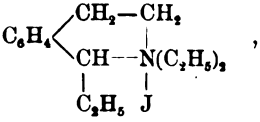
Digitized by Google

trennt waren, ließ sich durch Überführung in die Jodide erweisen, von denen jedes mit der charakteristischen Krystallform auftrat, die von der direkten Darstellung her bekannt war.

Umlagerungen der Isomeren konnten bisher nicht beobachtet werden; da von direktem Erhitzen abgesehen werden muß, kommt nur die Wirkung bestimmter Lösungsmittel in Betracht, die bei den isomeren Alkyltetrahydroisochinoliniumessigsäurementhylestern schon früher mit Erfolg benutzt wurden.[1]) Bei den hier beschriebenen Salzen ist aber die Auswahl an geeigneten Medien sehr gering.

Verschiedene Versuche, einige der isomeren Basen durch fraktionierte Krystallisation ihrer *d-Camphersulfonate* oder *d-Bromcamphersulfonate* in die *optischen* Komponenten zu spalten, verliefen ebenfalls ergebnislos; die Löslichkeitsunterschiede in den benutzten Solvenzien sind offenbar zu gering. Die Schwierigkeiten, die bei Aktivierungsversuchen von *cyclischen* asymmetrischen Ammoniumsalzen auftreten, sind bekannt[2]); im besonderen sind alle Versuche in der Tetrahydro*iso*chinolinreihe negativ verlaufen.[3])

Um zu zeigen, daß die beobachteten Isomerieerscheinungen tatsächlich auf die *Asymmetrie* des *Stickstoffs* in Verbindung mit dem asymmetrischen Kohlenstoff zurückzuführen sind, haben wir auch ein Salz mit *zwei gleichen* Radikalen am Stickstoff dargestellt und fraktioniert krystallisiert. Das *N-Diäthyl-l-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid*,



[1]) Vgl. Wedekind und Ney, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1298 (1912).

[2]) Nur einmal wurde ein Erfolg erzielt, vgl. E. und O. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4451 (1907) und Buckney, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 177 (1907).

[3]) Unveröffentlichte Versuche von E. Wedekind.

Digitized by Google

erwies sich bei zahlreichen Trennungsversuchen als einheitlich. Auch Scholtz[1]) konnte bei seinen Versuchen in der Coniinreihe, die bei voller Asymmetrie stets zwei aktive isomere Salze ergaben, feststellen, daß das N-*Di*benzylconiiniumjodid nur in *einer* Form existiert.

Endlich wurden die erwähnten tertiären Basen mit asymmetrischem Kohlenstoff benutzt, um folgende Frage zu prüfen: Salze *tertiärer* asymmetrischer Aminbasen sollten ebenso gut in optisch-isomeren Formen existieren können wie quartäre asymmetrische Salze, falls die Bindung des vierten Radikals in letzteren für das Auftreten der Isomerie nicht von wesentlicher Bedeutung ist.[2]) Spaltungsversuche mit einfachen asymmetrischen Tertiärbasen sind aus naheliegenden Gründen aussichtslos; tertiäre Basen mit asymmetrischem Kohlenstoff scheinen aber deswegen geeignete Versuchsobjekte zu sein, weil ihre Salze an sich dieselben Isomerieverhältnisse voraussehen lassen wie die entsprechenden Quartärsalze (vgl. die Symbole auf S. 327), und daher bei geeigneter Wahl des Anions ebenfalls Stereoisomerie zeigen sollten. Wir haben nun zu dem Zweck die schön krystallisierenden *Pikrate* einiger N-Alkyl-1-alkyltetrahydroisochinoline näher untersucht; die fraktionierte Krystallisation ergab aber weder Unterschiede in den Schmelzpunkten noch auch in den Krystallformen der einzelnen Fraktionen. Man wird also — soweit eine Schlußfolgerung aus negativen Versuchen gestattet ist — annehmen dürfen, daß die Salze dieser Tertiärbasen nur in *einer* stabilen Form auftreten, was insofern nicht überraschend

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3627 (1904).

[2]) Reychler hat bereits vor längerer Zeit vergeblich versucht, asymmetrische Tertiärbasen als d-Camphersulfonate zu aktivieren und war daher geneigt, für tertiäre und quartäre Ammoniumsalze Unterschiede in der Konstitution anzunehmen [vgl. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 972 (1902)].

Digitized by Google

ist, als bei *Methyl*derivaten von Quartärsalzen die Isomerie ebenfalls auszubleiben[1]) pflegt (s. o.).

Über isomere *aktive* Ammoniumsalze mit *drei* asymmetrischen Zentren gedenken wir später zu berichten.

Experimenteller Teil.

N-Äthyl-1-äthyldihydroisochinolin.

In eine aus 4,8 g Magnesium, 31,2 g Äthyljodid und 80 ccm absolutem Äther bereitete Lösung werden 28 g feingepulvertes *Isochinolinjodäthylat* allmählich eingetragen; in stürmischer Reaktion löst sich schließlich alles unter vorübergehender Rotfärbung auf. Nach der üblichen Aufarbeitung durch Eingießen in Eiswasser usw. erhält man aus dem getrockneten ätherischen Auszug ein Öl, das bei 15 mm Druck zwischen 145—150° übergeht.

0,1589 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 14,5° u. 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}N$	Gef.
N	7,49	7,36

Ausbeute 10 g. Die Base färbt sich an der Luft zunächst gelb und dann schnell rotbraun.

N-Äthyl-benzyl-1-äthyldihydroisochinoliniumjodid.

Benzyljodid (5,8 g) löst sich leicht in der Dihydrobase (5 g): das Gemisch erstarrt dann schnell unter starker Wärmeentwicklung: Die hierbei auftretende Rotfärbung läßt sich auch bei guter äußerer Kühlung nicht vermeiden; sie kann auch durch wiederholte Behandlung mit Tierkohle nicht völlig entfernt werden. Das ziemlich zersetzliche Salz wurde fraktioniert krystallisiert; es wurden auch Schmelzpunktsunterschiede gefunden. Die wenig erquicklichen Eigenschaften des Salzes ließen uns aber von weiteren Versuchen nach dieser Richtung

[1]) Vgl. die Beobachtungen von Scholtz [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2005 (1908)] in der Coniinreihe und von E. Wedekind beim N-Methyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1305 (1912)].

Digitized by Google

absehen. Die schwerstlösliche Fraktion zeigte den Zersetzungsp. 213°.

0,0965 g gaben 0,2092 CO_2, 0,0745 H_2O und 0,0300 J.

	Ber. für $C_{20}H_{24}NJ$	Gef.
C	59,23	59,12
H	5,95	5,51
J	31,34	31,09

Auch mit anderen Halogenalkylen liefert die Dihydrobase mehr oder weniger zersetzliche Salze; des Jodallylat zersetzt sich bei 174—175°.

N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin.

Die Hydrierung der Dihydrobase mit Natrium und Alkohol bewährte sich nicht besonders, da immer etwas Ausgangsmaterial unverändert blieb. Es wurde daher mit Zinn und Salzsäure hydriert; die Reduktion ist dann vollständig. Die Tetrahydrobase siedet unter 18 mm Druck bei 122°.

0,1428 g gaben 0,4345 CO_2 und 0,1333 H_2O.
0,1475 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{19}N$	Gef.
C	82,48	82,97
H	10,17	10,47
N	7,42	7,65

Die Tetrahydrobase verändert sich an der Luft nicht.

Das *Pikrat* ist in Alkohol ziemlich schwer löslich; es zersetzt sich zwischen 106—108°. Hellgelbe trikline[1]) Krystalle, die sich bei der krystallographischen Untersuchung als einheitlich erwiesen.

0,1140 g gaben 0,2293 CO_2 und 0,0522 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_8N_4$	Gef.
C	54,51	54,86
H	5,30	5,12

[1]) Achsenverhältnis: a : b : c = 1,2062 : 1 : 1,3652; A = 93° 6′; B = 113° 41′; C = 92° 93′; α = 92° 13½′; β = 113° 35½′; γ = 91° 32.′

Digitized by Google

N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumbromide.

Ein Gemisch von Tetrahydrobase (16 g) und Benzylbromid (15,1 g) erstarrt nach einigen Tagen vollständig. Durch systematische Fraktionierung aus Alkohol zerfällt das Salz in Anteile von verschiedener Löslichkeit, die sich auch durch ihre Zersetzungspunkte unterscheiden, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

Fr. I: Zersetzungsp. 215°; Fr. II: 211°; Fr. III: 208°; Fr. IV: 204°; Fr. V: 198°; Fr. VI: 195°.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren dieser Fraktionen gelang es schließlich, zwei einheitliche Salze (Zersetzungsp. 215 und 195°) zu isolieren. Die Löslichkeitsunterschiede sind erheblich; denn das schwerlösliche Salz krystallisiert schon aus verdünnten Lösungen heraus, während das andere Bromid sich spielend in Alkohol löst und erst durch viel Äther oder Wasser wieder ausgefällt werden kann. In Aceton und Essigester sind beide Salze nur wenig löslich; sie sind in reinem Zustande leicht voneinander zu unterscheiden: das schwer lösliche Bromid (α-Salz) hat ein watteähnliches Aussehen und hält das Lösungsmittel leicht zurück, so daß man ein trocknes Material erst durch Erwärmen auf 100° im Exsiccator erhält. Das leichtlösliche Bromid (β-Salz) bildet ein glanzloses, dichtes Krystallpulver. Die beiden Bromide haben dieselbe Zusammensetzung.

I. *Gemisch der Salze vom Zersetzungsp. 208°.*
0,1085 g gaben 0,2653 CO_2 und 0,0750 H_2O.

II. *α-Bromid* (Zersetzungsp. 215°).
0,1305 g gaben 0,3175 CO_2, 0,0850 H_2O und 0,0290 Br.

III. *β-Bromid* (Zersetzungsp. 195°).
0,1475 g gaben 0,3595 CO_2, 0,0965 H_2O und 0,0325 Br.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{20}H_{26}NBr$	I	II	III
C	66,63	66,69	66,35	66,47
H	7,27	7,73	7,29	7,32
Br	22,20	—	22,22	22,03

Digitized by Google

Die Krystalle der beiden isomeren Salze waren nicht so ausgebildet, daß eine vollständige Messung möglich war; die krystallographische Untersuchung[1]) ergab folgendes:

α-Bromid: monoklin. Die Krystalle sind nadelförmig nach der Symmetrieachse und bis 2 cm lang und $^1/_2$ mm dick. Endformen nicht vorhanden, Struktur faserig. Als Querflächen wurden drei parallele Flächenpaare beobachtet, die Winkel von etwa 97°40′, 42°50′ und 39°30′ einschließen.

Auslöschungsrichtung des Lichtes parallel zu den Kanten.

β-Bromid: monoklin? • Die Krystalle sind dünn, tafelförmig und ohne Randflächen. Nur das größte Individuum, das gegen 7 mm lang, 4 mm breit und 1 mm dick war, zeigte einseitig eine meßbare Fläche, die mit der Tafelfläche einen Winkel von etwa 92° bildet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes parallel der von dieser Fläche gebildeten Kante.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

α-N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-d-camphersulfonat

(aus dem Bromid vom Zersetzungsp. 215°).

Äquimolekulare Mengen Bromid und d-Silbercampher-sulfonat wurden, fein zerrieben, 2 Stunden lang mit trocknem Essigester erwärmt. Das Filtrat vom Bromsilber wurde dann vorsichtig eingeengt, worauf das Bromcampher-sulfonat langsam auskrystallisierte; es zersetzt sich bei 168—170°.

0,1278 g gaben 0,3282 CO_2 und 0,0930 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{41}O_4NS$	Gef.
C	70,40	70,04
H	8,08	8,14

[1]) Die in dieser Arbeit mitgeteilten krystallographischen Daten verdanken wir Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, dem für sein Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Digitized by Google

Die Resultate der fraktionierten Krystallisation ließen eine Spaltung nicht erkennen; die erste — schwerstlösliche — Fraktion ergab z. B. bei der Polarisation folgende Werte:

0,2690 g in 25 ccm Wasser (1 dcm-Rohr) gaben: $\alpha = + 0{,}255°$, wonach $[\alpha]_D = + 10{,}47$ und $[M]_D = + 53{,}50°$. Die Molekulardrehung des d-Camphersulfosäureions ist $= + 51{,}4°$.

β-N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-d-camphersulfonat (aus dem Bromid vom Zersetzungsp. 195°). Das wie oben dargestellte Salz zersetzt sich bei 105°.

0,1475 g gaben 0,3800 CO_2 und 0,1110 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{41}O_4NS$	Gef.
C	70,40	70,26
H	8,08	8,42

Spaltungsversuche verliefen auch hier negativ.

1. Fraktion. 0,3000 g in 10 ccm Wasser (1 dcm-Rohr) gaben $\alpha = + 0{,}32°$, wonach $[\alpha]_D = + 10{,}6°$ und $[M]_D = + 54{,}17°$.

α- und β-N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-d-bromcamphersulfonate.

Das *Salz aus dem Bromid vom Zersetzungsp. 215°* (6,5 g) wurde durch Umsetzung in warmem Essigester mit d-bromcamphersulfosaurem Silber (7,5 g) dargestellt; es krystallisierten zunächst 3 g (statt 11 g) heraus, die wiederholt aus Essigester unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert wurden.

0,3415 g in 25 ccm Wasser [mit etwas Alkohol[1])] gaben: $\alpha = + 0{,}63°$, wonach $[\alpha]_D = + 46{,}12°$ und $[M]_D = + 271{,}34°$. Spaltung war also nicht eingetreten ($[M]_D$ des d-Bromcamphersulfosäureions $= + 270°$).

0,1518 g gaben 0,0200 Br.

	Ber. für $C_{30}H_{40}O_4NBrS$	Gef.
Br	13,59	13,18

Der Zersetzungspunkt liegt bei 185—187°.

Das *Bromcampfersulfonat* aus dem *Bromid vom Zersetzungsp. 195°* krystallisiert aus alkoholhaltigem Essig-

[1]) Reines Wasser löst nicht vollständig.

Digitized by Google

ester, ist aber etwas löslicher als das isomere Salz; es zersetzt sich bei 213°.

0,1405 g gaben 0,3170 CO_2 und 0,0890 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{40}O_4NBrS$	Gef.
C	61,14	61,53
H	6,85	7,08

Auch hier konnte eine Spaltung nicht beobachtet werden; die erste Fraktion ergab bei der Polarisation folgende Werte:

0,2045 g in 10 ccm Wasser (1 dcm-Rohr) gaben: $\alpha = +0{,}96°$, wonach $[\alpha]_D = +46{,}94°$ und $[M]_D = +276{,}2°$.

Da die beiden Bromcamphersulfonate in schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnten, welche eine genaue Messung gestatteten, so seien zur näheren Charakterisierung der isomeren Salze die erhaltenen Resultate mitgeteilt.

α-Bromcamphersulfonat.

Monoklin: a : b : c = 1,6701 : 1 : 3,8433; $\beta = 91° 2'$.

Beobachtete Formen: c = {001}, r = {$\bar{1}$01}, s = {101}, o = {$\bar{1}$11}, p = {111}, t = {$\bar{1}$03}, l = {103}, w = {113} und a = {100}.

Die glänzenden Krystalle waren tafelförmig nach c {001} und der größte etwa 4 mm lang, 2 mm breit und $^1/_2$ mm dick. Von den Querflächen herrschen bei den kleineren r {$\bar{1}$01}, bei dem größten s {101} vor, während von den Endformen bei dem größten Krystall o {$\bar{1}$11} und bei den kleineren p {111} die überwiegende Ausdehnung zeigten. Da die Krystalle Durchwachsungszwillinge nach c {001} sind, ist in Hinsicht auf die Grenzform schwer mit Sicherheit zu entscheiden, ob die Flächen der Form p {111} nicht der Form o {$\bar{1}$11} in Zwillingsstellung angehören. Das gleiche gilt bezüglich der Formen r {$\bar{1}$01} und s {101}.

Die meisten Flächen geben doppelte, um 1—$1^1/_2°$ abweichende Bilder, wie das bei solchen Grenzformen

Digitized by Google

üblich ist. Da Pinakoid wurde nur ganz untergeordnet beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
c : r = (001) : ($\bar{1}$01) =	66° 53′	—
c : s = (001) : (101) =	65° 10′	—
p : p = (111) : ($\bar{1}1\bar{1}$) =	66° 50′	—
p : c = (111) : (001) =	76° 33′	76° 38′
o : c = ($\bar{1}$11) : (001) =	77° 47′	77° 38′
o : o = ($\bar{1}$11) : (11$\bar{1}$) =	65° 54′	66° 8′
c : l = (001) : (103) =	36° 23′	36° 29′
c : t = (001) : ($\bar{1}$03) =	37° 11′	37° 14′
c : w = (001) : (113) =	55° 8′	55° 13′
w : w = ($\bar{1}$03) : (113) =	90° 20′	90° 24′
c : a = (001) : (100) =	88° 48′	88° 58′

Spaltbarkeit merklich nach r = {$\bar{1}$01}.

Durch c ist kein Achsenaustritt zu erkennen.

β-Bromcamphersulfonat.

Monoklin a : b : c = 1,1188 : 1 : ?; $\beta = 94° 4'$.

Beobachtete Formen: c = {001}, a = {100} und m = {110}.

Die trüben Krystalle sind tafelförmig nach c {001} und bis 2 mm lang, bzw. breit, und 1 mm dick. Von den Flächen erscheinen besonders a {100} und c {001} regelmäßig gebrochen und geben demgemäß mehrfache Bilder.

Zwillingslamellen nach c {001} nicht selten.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001) =	85° 56′	—
m : m = (110) : ($\bar{1}$10) =	83° 40′	—
m : c = (110) : (001) =	87° 10′	87° 17′

Spaltbarkeit deutlich nach c {001}.

Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene.

Durch c {001} tritt eine Achse aus, scheinbar etwa 15° geneigt gegen die zugehörige Normale. Bei der Unvollkommenheit des Materials ist die Schätzung jedoch ungenau.

Digitized by Google

N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid.

4,7 g Benzyljodid wurden in 4,1 g N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin gelöst. Nach einigen Tagen konnte das festgewordene Additionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert werden. Hierbei gelang es nicht, zwei Fraktionen von verschiedenen Zersetzungspunkten zu erhalten, dagegen konnten zwei verschiedene Krystallarten festgestellt werden, von denen die eine in großen rhombischen Krystallen auftrat, die andere in feinen Fasern und Blättchen, die sich bei genauerer Untersuchung als monoklin erwiesen. Es besteht auch zwischen diesen beiden Krystallarten ein Löslichkeitsunterschied; dieser ist aber viel geringer als bei den Bromiden. Mittelst der Pinzette konnten die Krystalle ausgelesen werden, worauf jede Krystallart für sich umkrystallisiert wurde. Hierbei blieb die Verschiedenheit in der Krystallform bestehen. Um die Beziehungen zu den oben beschriebenen Bromiden und das Vorliegen von Isomerie bei den Jodiden sicher zu stellen, wurden die aus beiden Bromiden gewonnenen Camphersulfonate in wäßriger Lösung durch Fällung mit einer konz. Jodkaliumlösung in die entsprechenden *Jodide* übergeführt. Es ergab sich, daß das aus dem α-Bromid bzw. -Camphersulfonat dargestellte Jodid identisch ist mit den direkt durch Auslese gewonnenen *rhombischen* Krystallen, während das aus den β-Salzen entstandene Jodid mit den ausgelesenen *monoklinen* Blättchen identifiziert werden konnte. Die Jodide haben denselben Zersetzungspunkt (195°) und sind in Alkohol und Aceton ziemlich schwer löslich. Ein gewisser chemischer Unterschied kommt lediglich dadurch zum Ausdruck, daß das α-Jodid (zugehörig dem Bromid vom Zersetzungsp. 215°) an der Luft unveränderlich ist, während das β-Jodid (zugehörig dem Bromid vom Zersetzungsp. 195°) zur Gelbfärbung neigt. Von beiden Jodiden konnten — nach manchen vergeblichen Versuchen — meßbare Krystalle erhalten werden; die für

Digitized by Google

die Charakterisierung dieses Isomeriefalles bedeutungsvollen Daten sind den Analysenresultaten beigefügt.

α-Jodid. 0,1305 g gaben 0,2810 CO_2, 0,0750 H_2O u. 0,0412 J.

	Ber. für $C_{20}H_{26}NJ$	Gef.
C	58,93	58,72
H	6,43	6,43
J	31,18	31,57

Rhombisch: a : b : c = 0,9035 : 1 : 1,0323.

Beobachtete Formen: c = {001}, p = {111} und b = {010}.

Die Krystalle sind tafelförmig nach c {001}, und bis $1^1/_2$ mm lang, bzw. breit, und $^1/_2$ mm dick. Das Pinakoid b {010} wurde nur vereinzelt und ganz untergeordnet aufgefunden. Bei den größten Individuen gaben die Pyramidenflächen doppelte, um $1—1^1/_2{}^0$ abweichende Bilder, wie das bei Zwillingsbildung monokliner Grenzformen oft der Fall ist. Die kleineren Individuen lassen indessen dergleichen Anzeichen nicht erkennen.

	Beobachtet	Berechnet
c : p = (001) : (111) =	57° 0′	—
p : p = ($\bar{1}$11) : (111) =	76° 58′	—
p : p = (1$\bar{1}$1) : (111) =	68° 20′	68° 25′

Spaltbarkeit vollkommen nach c {001}.

Auslöschungsrichtung auf c {001} diagonal und kein Achsenaustritt.

β-Jodid. 0,1070 g gaben 0,2131 CO_2, 0,0645 H_2O u. 0,0332 J.

	Ber. für $C_{20}H_{26}NJ$	Gef.
C	58,93	58,88
H	6,43	6,74
J	31,18	31,03

Monoklin: a : b : c = 1,8921 : 1 : 4,8609; $\beta = 93° 53'$.

Beobachtete Formen: c = {001}, a = {100}, o = {$\bar{1}$11} und r = {$\bar{1}$01}.

Die gelblich gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach c {001} und bis 3 mm lang, bzw. breit, und $^1/_2$ mm dick. Von den Randformen herrschen a {100} und o {$\bar{1}$11} vor, während r {$\bar{1}$01} seltener und untergeordneter auftritt. Die Individuen sind regelmäßige Durchwachsungszwillinge

Digitized by Google

nach c {001} und dementsprechend geben die Flächen mehrfache Spiegelbilder.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$= 86^\circ\ 7'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 81^\circ\ 40'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (11\bar{1})$	$= 57^\circ\ 58'$	—
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$= 63^\circ\ 6'$	$63^\circ\ 10'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$= 72^\circ\ 21'$	$72^\circ\ 36'$

Spaltbarkeit vollkommen nach c {001}.

Auslöschungsrichtung auf c {001} parallel zur Symmetrieachse und kein Achsenaustritt.

Die zugehörigen *Chloride* (aus den beiden Jodiden durch Schütteln mit Chlorsilber) zeigen keine erkennbaren Unterschiede; sie zersetzen sich bei derselben Temperatur (223—224°). Auch die beiden *Chloroplatinate* (aus den Camphersulfonaten) haben dieselbe Zersetzungstemperatur (194°); gelbrote Salze, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

I. *α-Chloroplatinat.* 0,1040 g gaben 0,0208 Pt.
II. *β-Chloroplatinat.* 0,1255 g „ 0,0253 Pt.

	Ber. für $C_{40}H_{52}N_2PtCl_6$	Gef. I	Gef. II
Pt	20,55	20,00	20,16

N-Äthyl-allyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodide.

Ein äquimolekulares Gemisch von N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin und Allyljodid erstarrt in wenigen Tagen. Die fraktionierte Krystallisation aus Alkohol liefert zwei Salze von den Zersetzungsp. 192° und 153°; auch hier ist das höher schmelzende Salz (*α*-Jodid) das schwerer lösliche; es tritt in geringerer Menge auf und bildet monokline Krystalle. Das niedrig schmelzende Salz (*β*-Jodid) bildet feine Büschel.

I. *α-Jodid.* 0,1015 g gaben 0,2000 CO_2, 0,0590 H_2O und 0,0360 J.
II. *β-Jodid.* 0,1030 g „ 0,2040 CO_2, 0,0645 H_2O „ 0,0363 J.

	Ber. für $C_{16}H_{24}NJ$	Gef. I	Gef. II
C	53,75	53,75	54,02
H	6,77	6,50	7,00
J	35,55	35,47	35,42

Digitized by Google

N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin.

Es wurde aus 18,0 g Isochinolinjodäthylat, 2,4 g Magnesium und 12,3 g Propylbromid dargestellt. Die Base siedet unter 15 mm Druck bei 143°. Ausbeute: 8,5 g = 65 Proz. der Theorie.

0,1710 g gaben 0,5207 CO_2 und 0,1665 H_2O.
0,2837 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{21}N$	Gef.
C	82,68	83,04
H	10,41	10,89
N	6,91	7,22

Das aus Alkohol schön krystallisierende *Pikrat* zersetzt sich bei 109—110°. Es bildet monokline Prismen ($\beta = 111°$); Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer isomeren Modifikation konnten nicht gefunden werden.

0,1450 g gaben 0,2933 CO_2 und 0,0753 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_7N_4$	Gef.
C	55,53	55,17
H	5,59	5,81

N-Äthyl-benzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbromid.

Ein Gemenge der Base mit Benzylbromid wird erst nach mehreren Tagen bei etwas erhöhter Temperatur (40°) fest. Die fraktionierte Krystallisation aus siedendem Alkohol führt zu zwei Salzen; das schwer lösliche (α) zersetzt sich bei 204—205°, das leichter lösliche (β) bei 187—190°; letzteres war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so daß lediglich das α-Bromid analysiert werden konnte.

0,1250 g gaben 0,3100 CO_2, 0,0820 H_2O und 0,0262 Br.

	Ber. für $C_{21}H_{28}NBr$	Gef.
C	67,34	67,64
H	7,54	7,44
Br	21,37	20,96

Der Löslichkeitsunterschied der beiden Salze ist erheblich.

Digitized by Google

N-Äthyl-benzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodid.

Die fraktionierte Krystallisation des Rohproduktes aus Alkohol lieferte zwei Salze, ein schwerer lösliches (α) vom Zersetzungsp. 174° und ein leichter lösliches (β) vom Zersetzungsp. 165—166°. Der Löslichkeitsunterschied ist etwas geringer als bei dem Bromid.

I. *α-Jodid.* 0,0976 g gaben 0,2125 CO_2, 0,0612 H_2O und 0,0295 J.
II. *β-Jodid.* 0,1290 g „ 0,2814 CO_2, 0,0710 H_2O „ 0,0390 J.

	Ber. für $C_{21}H_{28}NJ$	Gef. I	Gef. II
C	59,83	59,38	59,49
H	6,70	7,16	6,16
J	30,14	30,23	30,23

N-äthyl-allyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodide.

N-äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin (2,8 g) mit Allyljodid (2,1 g) vermischt, liefert nach kurzem Stehen ein festes Salz, das durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in zwei Fraktionen zerfällt, die zwar den gleichen Zersetzungsp. (165—167°) haben, aber in Löslichkeit und Krystallform charakteristische Verschiedenheiten zeigen.

I. *α-Jodid*: 0,1330 g gaben 0,2658 CO_2, 0,0801 H_2O und 0,0448 J.
II. *β-Jodid*: 0,1165 g gaben 0,2355 CO_2, 0,0745 H_2O und 0,0400 J.

	Ber. für $C_{17}H_{26}NJ$	Gef. I	Gef. II
C	54,95	54,50	55,13
H	7,06	6,74	7,15
J	34,20	33,68	34,33

Das β-Jodid ist in 50 prozentigem Alkohol etwa dreimal leichter löslich als das α-Jodid.

Die krystallographische Untersuchung der schön ausgebildeten Krystalle der beiden Isomeren ergab folgende Daten:

α-Jodid: *Monoklin.* $a:b:c = 1{,}5435:1:0{,}5973$; $\beta = 94° 39'$

Digitized by Google

Beobachtete Formen: m = {110}, n = {210}, p = {111}, r = {$\bar{3}$01} und a = {100}.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1 cm lang und $2^1/_2$ mm dick. Von den Endformen ist regelmäßig nur p {111} vorhanden, während r {$\bar{3}$01} vielfach ganz fehlt, aber bisweilen die gleiche Ausdehnung zeigt. Von den Prismenflächen herrscht gewöhnlich m {110} vor, doch liefert u {210} bessere Spiegelbilder. Das Pinakoid a {100} wurde nur vereinzelt und ganz untergeordnet beobachtet.

		Beobachtet	Berechnet
n : n	= (210) : (2$\bar{1}$0) =	75° 8′	—
p : p	= (111) : (1$\bar{1}$1) =	56° 48′	—
p : n	= (111) : (210) =	54° 6′	—
p : n	= (111) : (2$\bar{1}$0) =	89° 33′	89° 38′
m : m	= (110) : ($\bar{1}$10) =	66° 20′	66° 3′
p : m	= (111) : (110) =	53° 2′	52° 57′
p : m	= (111) : ($\bar{1}$10) =	78° 50′	78° $45^1/_2$′
r : m	= ($\bar{3}$01) : ($\bar{1}$10) =	66° 19′	66° 23′
r : n	= ($\bar{3}$01) : ($\bar{2}$10) =	54° 11′	54° 22′
r : p	= ($\bar{3}$01) : (111) =	74° 34′	74° 37′
a : p	= (100) : (111) =	—	85° 55′

Spaltbarkeit vollkommen nach b = {010}.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf b {010} etwa 23° geneigt gegen die Vertikalachse.

Durch b {010} und die Prismenflächen treten keine Achsen aus.

β-Jodid: *Monoklin.* a : b : c = 1,0638 : 1 : 0,4599; β = 103° $14^1/_2$′.

Beobachtete Formen: a = {100}, m = {110}, n = {120}, q = {011} und b = {010}.

Die Krystalle sind tafelförmig nach a {100} und bis $3^1/_2$ mm lang, bzw. breit, und $^3/_4$ mm dick. Von den Prismenformen herrscht bald die eine, bald die andere vor, und ihre Flächen geben zunächst mehrfache Spiegelbilder, besonders Drehungen von n {120}. Das Pinakoid b {010} wurde nur vereinzelt und in geringerer Ausdehnung gefunden. Zwillinge nach a {100} häufig.

Digitized by Google

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= (110) : (1$\bar{1}$0) =	92° 0′	—
q : q	= (011) : (0$\bar{1}$1) =	48° 14′	—
q : a	= (011) : (100) =	77° 56′	—
q : m	= (011) : (110) =	63° 40′	63° 57′
q : m	= (011) : ($\bar{1}$10) =	81° 39′	81° 27′
q : n	= (011) : (120) =	62° 28′	62° 41′
q : n	= (011) : ($\bar{1}$20) =	73° 52′	73° 55′
n : n	= (120) : ($\bar{1}$20) =	ca 52°	51° 33′

Spaltbarkeit merklich nach q = {011}.

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene, da durch die Spaltungslamellen — trotz ihrer Unebenheit — wenn auch nur sehr undeutlich, ein Achsenaustritt beobachtet werden kann.

N-Propyl-1-äthyltetrahydrosochinolin.

Die aus 18,3 g Isochinolinjodpropylat und 15,6 g Jodäthyl bereitete Base siedet unter 25 mm Druck bei 140°; leicht gelb gefärbtes fluorescierendes Öl. Ausbeute 6,7 g.

0,1953 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 18° und 739,6 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{21}N$	Gef.
N	6,91	6,82

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol; Zersetzungspunkt 150—152°.

0,1465 g gaben 0,2990 CO_2 und 0,0782 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_7N_4$	Gef.
C	55,53	55,66
H	5,59	5,97

N-Propyl-allyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid.

Die Base reagiert mit Allyljodid ziemlich schnell. Bei der fraktionierten Krystallisation unter verschiedenen Bedingungen fand sich stets nur ein Salz, das sich bei 170—172° zersetzt und bereits ziemlich leicht löslich in Alkohol ist. Ein Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines isomeren Salzes ergab sich nicht, da auch die Krystalle keine auffallenden Verschiedenheiten zeigten.

Digitized by Google

0,1116 g gaben 0,2233 CO_2, 0,0685 H_2O und 0,0383 J.

	Ber. für $C_{17}H_{26}NJ$	Gef.
C	54,95	54,57
H	7,06	6,87
J	34,20	34,33

N-Propyl-1-propyltetrahydroisochinolin.

Die aus 20,7 g Isochinolinjodpropylat und 12,3 g Propyljodid dargestellte Base siedet unter 18 mm Druck bei 145°. Ausbeute 9,5 g.

0,1054 g gaben 0,3189 CO_2 und 0,1010 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N$	Gef.
C	82,88	82,52
H	10,67	10,72

N-Propyl-benzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbromid.

Benzylbromid liefert mit dieser Base ein Salz, das in Alkohol und auch in Aceton viel leichter löslich ist als die oben beschriebenen Salze, wodurch die Trennungsversuche sich wesentlich schwieriger gestalten. Es konnte nur *ein* Bromid (Zersetzungsp. 187°) aufgefunden werden.

0,1185 g gaben 0,2935 CO_2, 0,0827 H_2O und 0,0205 Br.

	Ber. für $C_{22}H_{30}NBr$	Gef.
C	68,00	67,55
H	7,72	7,81
Br	20,59	20,16

N-Propyl-benzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodid.

Das mit Benzyljodid entstehende Salz zeigt gleich ungünstige Löslichkeitsverhältnisse. Das durch wiederholte Krystallisation gewonnene Jodid scheint einheitlich zu sein; wenigstens ließ die Untersuchung der nicht besonders gut ausgebildeten Krystalle keinen Schluß auf Vorhandensein eines weiteren Salzes zu.

0,1200 g gaben 0,2680 CO_2, 0,0773 H_2O und 0,0345 J.

	Ber. für $C_{22}H_{30}NJ$	Gef.
C	60,66	60,91
H	6,90	7,21
J	29,17	28,75

Zersetzungspunkt: 176°.

Digitized by Google

N-Propyl-allyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodid.

N-Propyl-1-propyltetrahydroisochinolin liefert mit Allyljodid ein festes Produkt, das durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol relativ leicht in zwei isomere Salze zerfällt, die zwar in den Zersetzungspunkten (174 bis 175° und 165—167°) nicht sehr differieren, aber in Habitus und Krystallform deutlich voneinander unterschieden sind.

I. *α-Jodid* (Zersetzungsp. 174—175°): 0,1485 g gaben 0,3050 CO_2 und 0,0985 H_2O.
0,1185 g gaben 0,0388 J.

II. *β-Jodid* (Zersetzungsp. 165—167°): 0,1003 g gaben 0,2058 CO_2, 0,0635 H_2O und 0,0330 J.

	Ber. für $C_{15}H_{28}NJ$	Gef. I	Gef. II
C	56,07	56,01	55,74
H	7,32	7,42	7,05
J	32,96	32,74	32,77

Die krystallographische Untersuchung der beiden schön krystallisierten Salze ergab folgendes:

α-Jodid: *Monoklin.* a : b : c = 0,7806 : 1 : ?; $\beta = 95° 4'$.

Beobachtete Formen: c = {001}, b = {010}, m = {110} und a = {100}.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Achse a und bis 4 mm lang und 1 mm dick. Das Pinakoid a {100} tritt nur selten und untergeordnet auf.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0)	= 55° 44′	—
m : c = (110) : (001)	= 86° 0′	—
a : c = (100) : (001)	= 84° 47′	84° 56′

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Durch c {001} tritt eine Achse aus am Rande des Gesichtsfeldes im spitzen Winkel β. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf b {010} etwa 40° geneigt gegen die Achse a.

β-Jodid: *Monoklin.* a : b : c = 1,4108 : 1 : 1,7274; $\beta = 92° 15'$.

Beobachtete Formen: c = {001}, m = {110}, s = {101} und r = {$\bar{1}$01}.

Digitized by Google

Die Krystalle sind tafelförmig nach c {001} und bis 2 mm lang, bzw. breit, und $^1/_2$ mm dick. Die Querflächen treten seltner und untergeordnet auf und sind meist nur durch Schimmermessungen zu bestimmen.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	70° 42′	—
$m:c = (110):(001) =$	88° 42′	—
$s:c = (101):(001) =$	49° 25′	—
$r:c = (\bar{1}01):(001) =$	52° 6′	52° 7′

Spaltbarkeit vollkommen nach c {001}.

Durch c {001} tritt eine Achse aus, ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

N-Diäthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid.

Ein Gemisch von N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin und Äthyljodid wird erst nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur fest. Das Salz krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von etwas Äther; es wurde einer systematischen Fraktionierung unterworfen. Sämtliche Fraktionierungen zeigen aber denselben Zersetzungspunkt und auch sonst dieselben Eigenschaften (Krystallform und Löslichkeit). Auf die letzten Anteile der Mutterlaugen wurde besonders geachtet: sie waren in jeder Beziehung identisch mit dem zuerst auskrystallisierenden Teil.

0,1127 g gaben 0,2167 CO_2, 0,0685 H_2O und 0,0415 J.

	Ber. für $C_{15}H_{24}NJ$	Gef.
C	52,15	52,44
H	7,01	6,80
J	36,79	36,82

Das N-Diäthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid zersetzt sich zwischen 162 und 164°.

Digitized by Google

Zur Kenntnis des Physostigmins I.;

von *Fritz Straus.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

Das Physostigmin, das medizinisch viel verwendete Alkaloid der Calabarbohne, hat trotz der schönen Arbeiten von Ehrenberg[1]) und Salway[2]) noch wenig von dem Rätsel seiner Konstitution preisgegeben. Dabei lockt nicht nur die Aussicht, die ganz eigenartige pharmakologische Wirkung mit dem chemischen Bau in Beziehung zu bringen, das Alkaloid zeigt auch in rein chemischer Hinsicht eine Reihe merkwürdiger Eigenschaften, die seine Bearbeitung zwar sehr erschweren, dafür aber äußerst reizvoll erscheinen lassen. Mit das größte Hindernis für eine Untersuchung, die Beschaffung des kostbaren Materials, ist für mich durch die Liebenswürdigkeit der Firmen E. Merck in Darmstadt und C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim[3]) aus dem Wege geräumt worden, denen ich für ihre Unterstützung herzlich danken möchte.

Das Physostigmin hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{21}O_2N_3$. Die Art der Bindung eines Stickstoffatoms ist bereits von Ehrenberg aufgeklärt worden.[4]) Es tritt bei der Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme als Methylamin gleichzeitig mit Kohlensäure aus.

$$C_{15}H_{21}O_2N_3 + H_2O \longrightarrow NH_2CH_3 + CO_2 + \underbrace{C_{13}H_{16}N_2O}_{\text{Eserolin}}.$$

Der von Ehrenberg gegebenen Deutung dieses Vor-

[1]) Verh. d. Ges. d. Naturforscher u. Ärzte 1893, 102.

[2]) Journ. chem. Soc. **101** [I], 978 [1912].

[3]) Auch Hrn. Prof. A. Windaus in Innsbruck möchte ich dafür danken, daß er mir einen Teil des aus gleicher Quelle stammenden Materials abgetreten hat.

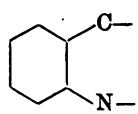
[4]) Gleichzeitig auch von Petit und Polonovsky, Bull. [3] 9, 1008 (1893).

Digitized by Google

gangs als Hydrolyse eines Harnstoffs ist von Salway eine andere Auffassung entgegengesetzt worden, wonach in dem Alkaloid eher ein Urethan, mit Eserolin als alkoholischer Komponente, vorzuliegen scheine; tatsächlich spricht die Leichtigkeit der Verseifung mehr für einen Ester wie für ein Säureamid.

Salway hat sich dann eingehend mit dem Eserolin beschäftigt, da ausführliche Angaben über die Base von Ehrenberg nicht veröffentlicht worden sind. Es ist aber weder gelungen, über die Rolle des Sauerstoffatoms Klarheit zu gewinnen, noch das Molekül in durchsichtiger Weise weiter abzubauen. Seltsamerweise gestatteten auch die Produkte der Autoxydation, Eserinrot und Eserinblau, die als Träger der Farbreaktionen des Alkaloids lange benannt waren und von Salway in mühsamer Arbeit rein dargestellt wurden, keinen weiteren Einblick.

Nur die Zinkstaubdestillation des Physostigmins lieferte α- neben N-Methylindol und damit den Nachweis der Atomgruppierung



in dem Alkaloid.[1])

Salway hat daher neuerdings[2]) den analytischen

[1]) Salway zieht mit Recht aus diesem Auftreten von Indolderivaten keine weitergehenden Schlüsse. Von hier besonders nahe berührenden Fällen sei nur z. B. an das von Knorr beobachtete Auftreten von Methylindol bei der Zinkstaubdestillation von Chinolinabkömmlingen hingewiesen [diese Annalen 245, 362 (1888)].

Kürzlich hat Eissler [Biochem. Z. 46, 502 (1913); Zentralbl. 1913 I, 175] die Bildung eines roten Farbstoffs aus Physostigmin und Diazobenzolsulfosäure beobachtet; bei der Ausdehnung der Kupplungsreaktion auf die verschiedenartigsten Körperklassen heißt es dieser Beobachtung aber Zwang antun, wenn sie als Stütze für das Vorliegen eines Indolderivats gedeutet wird.

[2]) Journ. chem. Soc. 102, 351 (1913). Die dort als Arbeitshypothese aufgestellte Formel II für das Eserolin ist übrigens mit seiner ausgesprochenen Phenolnatur nicht vereinbar.

Digitized by Google

Weg verlassen und Fingerzeige für die Konstitution des Eserolins durch Synthese gleich zusammengesetzter Abkömmlinge des Indols zu erhalten gesucht.

Wird Physostigmin im Hochvakuum über 150° erhitzt, so zerfällt es unter Gasentwicklung. Wir haben zunächst versucht, auf Grund dieser Beobachtung eine Zersplitterung des Moleküls in kleinere Bruchstücke zu erreichen; der Weg führt aber nicht weiter wie die hydrolytische Spaltung mit Alkalien und endet ebenfalls bereits beim *Eserolin*, das selbst noch im Vakuum der Wasserpumpe gegen 240° unverändert, sogar ohne Beeinträchtigung seiner optischen Aktivität, in guter Ausbeute überdestilliert und über das schön krystallisierende Benzoat leicht gereinigt werden kann. Der Zerfall dürfte wohl als Zerfall eines Urethans unter Abspaltung von Methyl-i-cyanat erfolgen:

$$[C_{13}H_{17}N_2]O.CO.NH.CH_3 \longrightarrow [C_{13}H_{17}N_2]OH + CH_3.N{=}C{=}O,$$

das allerdings nicht in Substanz oder in Form eines Derivats nachgewiesen worden ist, obwohl Anzeichen für sein Auftreten beobachtet wurden. Es schien uns vorläufig nicht lohnend, der Aufklärung dieses Punktes weiteres Material zu opfern.[1])

Damit war also auch hier wieder die weitere Untersuchung auf das Eserolin als Ausgangspunkt hingewiesen. Es ist nun gelungen, die allerdings nicht geringen experimentellen Schwiergkeiten zu überwinden, die sich der Anwendung des Hofmannschen Abbaues auf die Base entgegenstellen und die Salway veranlaßten, diesen Weg als ungangbar zu verlassen.[2]) Wendet man den Kunstgriff an, das Jodmethylat zunächst in das Carbonat der Ammoniumbase überzuführen, und scheut man auch hierzu nicht den Umweg über das Sulfat, als der einzigen Umsetzung mit Silbersalzen, denen das Jodmethylat standhält, ohne oxydiert zu werden, so erhält man Lö-

[1]) Vielleicht liegt hier die Andeutung zu einer partiellen Synthese.

[2]) a. a. O. S. 979 und 983.

Digitized by Google

sungen, die zwar immer noch denkbar unangenehme Eigenschaften haben, sich bei Sauerstoffausschluß aber schließlich zur Trockne bringen lassen. Der Rückstand ist amorph, wasserlöslich, in Lösung äußerst autoxydabel und reagiert stark alkalisch; er ist bis jetzt nur nach der Richtung seines Zerfalls untersucht worden.

Eine Abspaltung flüchtiger Basen tritt erst bei auffallend hoher Temperatur ein, ein Punkt, der in anderem Zusammenhang später noch Erwähnung finden wird. Wir erhitzten schließlich im Hochvakuum auf 200°; dabei destilliert gleichzeitig ein Teil der Spaltstücke, darunter ein prächtig krystallisierendes (in einer Ausbeute von 30 Proz. des zur Destillation verwandten Materials), das bisher allein näher untersucht worden ist. Es zeigt ausgesprochen den Charakter eines Phenols, ist spielend auch in sehr verdünnten Ätzalkalien löslich, unlöslich in Soda und gibt eine grüne Eisenchloridreaktion. Mit Rücksicht auf diesen Grundzug seines chemischen Verhaltens möchte ich es *Physostigmol* nennen.[1])[2])

Seine Zusammensetzung ist $C_{11}H_{11}NO$, es steht also in einer sehr einfachen formalen Beziehung zum Eserolin, die durch die folgende Gleichung gegeben ist:

$$\underset{\text{Eserolin}}{C_{13}H_{18}N_2O} \longrightarrow \underset{\text{Physostigmol}}{C_{11}H_{11}NO} + NH(CH_3)_2 .$$

Sie läßt sich durch einen Vergleich der Eigenschaften beider Körper weiter kommentieren: es ist das Stickstoffatom eliminiert worden, das die stark basische

---

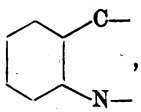
[1]) Vielleicht ist Physostigmol (Schmelzp. 107—108°) mit dem ebenfalls in Nadeln krystallisierenden, phenolartigen Körper vom Schmelzp. 107° identisch, den Petit u. Polonowsky (a. a. O. S. 2013) aus den Produkten der Zinkstaubdestillation des Physostigmins in minimaler Menge isoliert haben, den aber Salway bei dieser Reaktion nicht wieder erhalten konnte (a. a. O., S. 989); es fehlt somit leider die Möglichkeit, die Vermutung experimentell zu prüfen.

[2]) Während der Drucklegung dieser Arbeit ist uns eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens gelungen, die uns Physostigmol in einer Ausbeute von 45 Proz. der Theorie aus dem Jodmethylat direkt darzustellen gestattet.

Digitized by Google

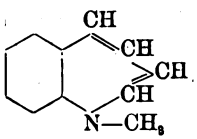
Natur des Eserolins bedingt — Physostigmol zeigt nur sehr schwach ausgeprägte basische Eigenschaften — zugleich ist die optische Aktivität verschwunden. Dagegen ist die sauerstoffhaltige Gruppe mit ungeänderter Funktion erhalten geblieben, ebenso die Kupplung mit Diazoverbindungen. Physostigmol zeigt nicht mehr die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff in alkalischer Lösung unter Bildung roter und blauer Farbstoffe, reduziert aber momentan ammoniakalisch-alkalische Silberlösung und auch neutrales Silbernitrat unter ganz ähnlichen äußeren Erscheinungen, wie man sie mit Hydrochinon beobachtet.

Trotzdem bis jetzt erst die wesentlichsten Eigenschaften des Physostigmols, und meist nur qualitativ, festgestellt worden sind, läßt sich der Kreis der in Betracht kommenden Konstitutionsformeln sehr eng ziehen: Es kommt nur ein *N-Methyl-Bz-oxyvinylindol* in Frage, bei dem allein die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern und die Zuteilung der Vinylgruppe zu einem der beiden Kerne unsicher ist: $[C_8H_5N](OH)(CH_3)(CH:CH_2)$. Im Physostigmol hat sich ein Methylimid nachweisen lassen, außerdem muß die Atomgruppierung

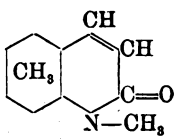


die im Physostigmin durch die Zinkstaubdestillation nachgewiesen worden ist, auch in dem Abbauprodukt erhalten sein. Ein Siebenring der Formel I darf wohl

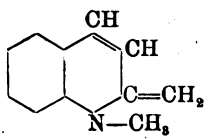
I.



II.



III.



als ausgeschlossen gelten. Von Dihydrochinolinderivaten wären mit der Formel vereinbar nur ein Homologes des N-Methylcarbostyryls (II), dessen Verhalten gegen Alkalien, Eisenchlorid und Silbersalze ein ganz anderes ist, oder

Digitized by Google

ein Oxyderivat eines Methylendihydrochinolins (etwa III), von dem Abkömmlinge durch die schönen Arbeiten von Decker[1]) bekannt geworden sind, dessen Formel danach aber für einen Körper von der Beständigkeit des Physostigmols wenig wahrscheinlich ist, und das auch unter Übergang in das Halogenalkylat des Chinaldins in verdünnten Säuren leicht löslich sein müßte. Somit bleibt als zugrunde zu legendes Ringsystem nur das N-Methylindol (C_9H_9N) und die Annahme, daß der Rest $-C_2H_3-$ als Vinylgruppe ein Wasserstoffatom ersetzt. Die Zugehörigkeit zur Indolgruppe wird schließlich gestützt durch die Existenz eines tief*roten*, prächtig krystallisierenden Pikrats, aus gleichen Molekülen bestehend, das den rot gefärbten Pikraten der einfachen Indole entspricht.

Die Zuteilung des Hydroxyls zum Benzolkern ergibt sich aus einem Vergleich mit Oxindol und N-Methyloxindol, da Indoxyl durch seinen leichten Übergang in Farbstoffe der Indigogruppe ausscheidet. Die zum Vergleich dargestellten Oxindole bilden keine tief gefärbten Pikrate, geben keine Eisenchloridreaktion, sind gegen neutrales Silbernitrat beständig[2]) und sind, vor allem das N-methylierte, in Alkalien recht schwer löslich, zeigen also in ihren Reaktionen wesentliche Verschiedenheiten vom Physostigmol, die nicht durch die hinzukommende Vinylgruppe zu erklären sind und die nahe Zusammengehörigkeit beider Verbindungen ausschließen.[3])

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2493 (1905).

[2]) Ammoniakalisch-alkalisches Silbernitrat wird reduziert, auch kuppeln sie natürlich mit Diazoverbindungen, doch sind die Farbstoffe nur gelb. Oxindol ist in verdünnter Natronlauge wesentlich leichter löslich wie sein N-Methylderivat, zeigt aber auch nicht die momentane Löslichkeit und das Wiederausfällen mit Säuren wie Physostigmol.

[3]) Durch ihre offenbare Beziehung zum Physostigmol gewinnen die Bz-Oxyindole, die merkwürdigerweise von der Synthese bis jetzt übergangen worden sind, für uns ein erhebliches Interesse. Ihre Bearbeitung ist im Gang und wir wären zu Dank verpflichtet, wenn uns ihre Untersuchung überlassen würde.

Digitized by Google

Es bleibt noch übrig, auf die Schlußfolgerungen einzugehen, die sich vom Physostigmol rückwärts zu Eserolin und Physostigmin ziehen lassen. Die bei der Zersetzung der Base aus Eserolinjodmethylat entstehenden flüchtigen Basen haben sich als Gemenge von *Di-* und *Trimethylamin* erwiesen. Salway hat bereits das Jodmethylat analysiert und aus seiner Zusammensetzung auf die tertiäre Natur der Base geschlossen. Da unsere Beobachtungen über das Salz in mancher Richtung von denen Salways etwas abweichen[1]), haben wir das Jodmethylat einer erneuten eingehenden Untersuchung vor allem in analytischer Richtung unterzogen, aber darin die Angaben von Salway bestätigt gefunden, daß bei seiner Bildung nur *ein* Mol. Jodmethyl aufgenommen wird, nicht etwa eine sekundäre Base direkt in eine quaternäre übergeht; an der Auffassung des Eserolins als tertiärer Base ist also nicht zu rütteln. Der durch das Auftreten von Trimethylamin nächstliegende Schluß auf das Vorliegen der Dimethylaminogruppe in aliphatischer Bindung läßt sich aber nicht aufrecht halten.[2]) Wird die Konzentration der Lösung des Methyleseroliniumcarbonats durch zeitweise Probenahme und Darstellung des Pikrats verfolgt, so fällt ursprünglich das zugehörige,

[1]) Wir fanden vor allem, daß Eserolin beim Behandeln mit überschüssigem Jodmethyl mehr wie ein Molekül davon aufnimmt, dieses zweite Molekül aber schon beim Behandeln mit gewissen Lösungsmitteln wieder abgibt; ob darin ein schwaches Additionsvermögen des zweiten Stickstoffs zum Ausdruck kommt, oder ob es sich hier um Krystalljodmethyl handelt, ähnlich wie es vor kurzem von Lederer beim Diphenyltellurid beobachtet ist [vgl. diese Annalen 399, 261 (1913)], vermögen wir nicht zu sagen.

[2]) Salway (a. a. O. S. 982) hat im Eserolin *ein* Methyl am Stickstoff nachgewiesen, was mit einer Angabe von Herzig und Meyer [Monatsh. 18, 389 (1897)] übereinstimmen würde, wonach im Physostigmin selbst zwei N—CH_3-Gruppen vorhanden sind. Da auch im Physostigmol noch eine Methylgruppe am Stickstoff gefunden wurde, liegt hier selbst bei der oben entwickelten Annahme ringförmiger Bindung des basischen Stickstoffs ein Widerspruch, den wir durch im Gang befindliche Versuche aufzuklären hoffen.

Digitized by Google

sehr gut charakterisierte Methyleseroliniumpikrat, wird aber bei einigermaßen vorgeschrittener Operation durch ein anderes Pikrat von völlig veränderten Eigenschaften abgelöst, das wir noch nicht näher untersucht haben; flüchtige Basen sind dabei im Destillat nicht nachzuweisen. Hält man diese Beobachtung zu der ganz außergewöhnlich hohen Temperatur, bei der sich die vermeintliche Ammoniumbase zersetzt[1]), so kommt man notgedrungen zu dem Schluß, daß der eigentliche, mit Ringöffnung verbundene Zerfall des Methyleseroliniumhydroxyds bereits in der konz. Lösung erfolgt ist, und daß die spätere Zersetzung bei höherer Temperatur in einem ganz anderen Vorgang besteht, der, auf den klassischen Fall des Methylpiperidins übertragen, einer einfachen Spaltung des sogenannten Dimethylpiperidins in Dimethylamin und Piperilen entspräche.

$$(CH_3)_2.N.CH_2.H|CH.CH_2.CH:CH_2.$$

Da bei der Aufspaltung eines N-haltigen Ringes in der ersten Phase nur eine endständige *Di*methylaminogruppe in offener Kette entstehen kann, muß die dritte Methylgruppe des Trimethylamins sich bei der Abspaltung der Base bilden, indem eine den Stickstoff tragende CH_2-Gruppe sich mit einem Wasserstoffatom des Nachbarkohlenstoffs loslöst. Derartige Vorgänge sind besonders bei partiell hydrierten Ringsystemen häufiger beobachtet worden.[2]) Trotzdem noch viele Punkte der Klärung bedürfen, scheint es vielleicht nicht verfrüht, auf Grund der entwickelten Tatsachen ein Strukturbild des Eserolins zu

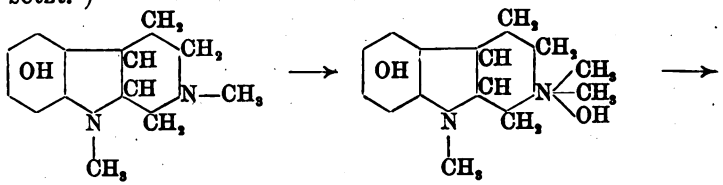
---

[1]) Über den starken Einfluß verminderten Drucks auf die Zersetzungstemperatur von Tetraalkylammoniumhydroxyden vgl. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3424 und 3426 (1911).

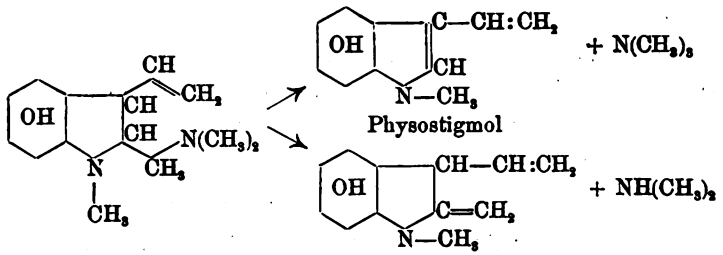
[2]) Vgl. z. B. die Abspaltung von Methan bei der Synthese von Chinolinderivaten aus Mesityloxyd und arom. Aminen, Riehm, diese Annalen 238, 1 (1887). Auch bei rein aliphatischen Verbindungen treten derartige Spaltungen, allerdings erst bei höherer Temperatur auf; vgl. z. B. die Bildung von Keten aus Aceton, Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2821 (1910).

Digitized by Google

entwerfen, das zum mindesten als Arbeitshypothese nützlich sein wird, in dem Moment aber erheblich an Sicherheit gewinnen würde, wenn es sich herausstellen sollte, daß im Physostigmol die Seitenkette am Pyrrolring ansetzt.[1])



Eserolin



Physostigmol

nicht untersuchte basische Nebenprodukte der Spaltung

In diesem Zusammenhang verdient auch einiges Interesse, daß Physostigmin entgegen den Angaben der Literatur[2]) wohlcharakterisierte Salze mit *Gold-* und *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* gibt, wenn man nur in konzentriert salzsaurer Lösung arbeitet, und daß es in diesen Salzen als *zwei*säurige Base auftritt.

Leicht reduzierbare Doppelbindungen enthält Physostigmin nicht[3]); erst mit Eisessig und Platin haben wir

[1]) Die Formel wiese auf Tryptophan als die mögliche Muttersubstanz des Alkaloids hin. Natürlich käme bis jetzt mit gleichem Recht die Formel in Betracht, bei der die Gruppe $-CH_2.NCH_3-$ an die β-Stellung des Dihydroindols anschlösse, demnach die Vinylgruppe im Physostigmol an das α-Kohlenstoffatom.

[2]) Vgl. Salway, Journ. chem. Soc. 99, 2151 (1911).

[3]) Über Einzelheiten der Versuche vgl. den experimentellen Teil. Auffallenderweise ist es uns auch nur mit Eisessig und Platin gelungen, Methylketol, das wir als leichtest zugängliches Indol zu

Digitized by Google

eine Wasserstoffaufnahme erzwingen können, die etwa zwei Molekülen entsprach. Das Reduktionsprodukt ist noch nicht weiter untersucht worden.

Unsere im Gang befindlichen Arbeiten sind durch die hier mitgeteilten Resultate naturgemäß nach drei Richtungen orientiert: Endgültiger Konstitutionsbeweis für Physostigmol, Isolierung der bei der Zersetzung der Ammoniumbase vermuteten Zwischenprodukte, und Aufrollen des Eserolinmoleküls gegen den stickstoffhaltigen Ring, der beim Abbau zum Physostigmol gesprengt wird.

Experimentelles.

Über einige Reaktionen des Physostigmins.

Das mir in größerer Menge zur Verfügung gestellte Präparat war nach den freundlichen Angaben der Firma Merck mit einer Spur (höchstens $^1/_4$ Proz.) Aconitin verunreinigt. Der Schmelzpunkt wurde bei langsamem Erhitzen zu 103—105° gefunden und stimmte auch in den wenige Grade tiefer beginnenden Sintererscheinungen mit dem eines ebenfalls von der Firma Merck überlassenen reinsten Handelspräparats vollkommen überein.[1]) Es ist unter Umständen notwendig, das Alkaloid vor der Schmelzpunktsbestimmung längere Zeit über Kali im Vakuum zu trocknen; die gleichen Proben schmolzen vor dieser Behandlung sehr viel tiefer und recht unscharf (starkes Sintern schon zwischen 70° und 80°). Die Ursache dürfte in der Aufnahme von Kohlensäure bzw. Wasser zu suchen sein und nicht mit der Existenz der von Salway[2]) beobachteten zweiten Form (Schmelzpunkt 86—87°) zusammenhängen. Solche Präparate schmelzen

orientierenden Versuchen verwandten, zum Dihydroderivat zu reduzieren. Palladium und Wasserstoff haben unter verschiedenartig variierten Bedingungen nicht angegriffen.

[1]) In der Literatur ist 105—106° angegeben, vgl. Petit und Polonovsky, Bull. [3] **9**, 1008 (1893) und Salway, Journ. chem. Soc. **99** II, 2151 (1911).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

unter merklicher Gasentwicklung, die nicht auf einer Zersetzung beruhen kann; hält man im Vakuum eine halbe Stunde bei 110°, so erstarrt die Schmelze unter Äther zu derben Prismen, jetzt mit dem scharfen Schmelzpunkt 103—104°.

Permanganat wird von reinem Physostigmin in saurer Lösung unter der von Willstätter[1]) für die Prüfung basischer Substanzen angegebenen Bedingungen momentan entfärbt.

Zu den im theoretischen Teil besprochenen *Reduktionsversuchen mit Wasserstoff und kolloidalen Metallen* seien hier einige nähere Angaben mitgeteilt. Wir verwandten: 1. die neutral reagierende wäßrige Lösung des Chlorhydrats, wobei das Palladium als Sol[2]) zugesetzt wurde; 2. eine etwas freie Salzsäure enthaltende Lösung mit Palladiumchlorür und Gummi[3]); 3. eine wäßrig-alkoholische Lösung der freien Base, wieder mit Palladiumsol. Der Wasserstoff stand unter $1^1/_4$ Atm. Überdruck; auffallenderweise flockte stets der größte Teil des Metalls aus, sobald die Apparatur unter Druck gesetzt wurde. Die angewandte Metallmenge überstieg zum Teil das übliche Maß; die kolloidale Lösung war bei anderen Substanzen sehr wirksam. Erfolgreich war dagegen ein Versuch, bei dem eine nach Skita[4]) durch Impfen hergestellte kolloidale Platinlösung (0,1 g Pt in 20 ccm H_2O) und 1 g der Base, in 20 ccm Eisessig gelöst, verwendet wurden. Bei $1^1/_4$ Atm. Überdruck kam die Reaktion nach 2 Stunden mit der Aufnahme von etwa 160 ccm[5]) zum Stillstand (ber. für 1 Mol. = 81 ccm). Das Reaktionsprodukt hatte wenig erquickliche Eigenschaften; die Versuche werden fortgesetzt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1167 (1900).

[2]) Vgl. Skita, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3584 (1912).

[3]) Vgl. Skita, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2863 (1911).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3590 (1912).

[5]) Über die Genauigkeit dieser Angabe bei der verwendeten Apparatur vgl. diese Annalen **393**, 299 (1912).

Digitized by Google

Goldsalz: $C_{15}H_{21}O_2N_3.2HAuCl_4$: Man löst die Base in dem 17fachen Volumen *konzentrierter* Salzsäure und gibt unter Schütteln tropfenweise 5prozentige Goldchloridlösung zu, bis keine Fällung mehr erfolgt. Der im ersten Moment ölige Niederschlag erstarrt rasch zu schönen gelben Blättchen; man wäscht mit 20prozentiger Salzsäure und trocknet über Kali im Vakuum. Schmelzpunkt 163—165° unter stürmischer Zersetzung (Dunkelfärbung von 150° ab).

0,2377 g gaben 0,0975 Au met.

Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N_3.2HAuCl_4$		Gef.
Au	41,02	41,25

Mit Wasser zerfällt das Salz zu amorphen, braunen Flocken, die dem Niederschlag gleichen, der in der verdünnt salzsauren Lösung mit Goldchlorid entsteht. Konz. Salzsäure löst sie; auf Zusatz von Goldchlorid fällt wieder das krystallisierte Salz.

Platinsalz: $C_{15}H_{21}O_2N_3.H_2PtCl_6$: 0,3 g der Base werden in 3 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 5 ccm Platinchloridlösung (10 proz.) versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Salz in schönen, orangegelben, sternförmig gruppierten Nädelchen, die wie das Goldsalz weiter behandelt werden. Ausbeute 0,5 g. Das Salz zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von 180° ab unter Schwarzfärbung.

0,2620 g gaben 0,0748 Pt.

Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N_3.H_2PtCl_6$		Gef.
Pt	28,18	28,55

Eserolin, $C_{13}H_{18}N_2O$.

Die von Salway[1]) gegebene Vorschrift für die Darstellung der Base läßt sich in einigen Punkten verbessern. Wir zogen es vor, das fein gepulverte Physostigmin nicht in Alkohol zu lösen, sondern nur damit zu befeuchten, da die zur vollständigen Lösung erforderliche nicht unerhebliche Alkoholmenge nur die Krystalli-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

sation des Eserolins verzögert. Die Verseifung verläuft etwas langsamer und kann durch gelegentliches Einstellen in Wasser von 30° ohne Gefahr unterstützt werden. Für wesentlicher erachten wir aber, das gebildete Eserolin nicht aus der ätzalkalischen Lösung auszuäthern, sondern diese vorher mit Kohlensäure zu sättigen. Das Eserolin fällt dabei als farbloses, dickes Öl, das von Äther sehr leicht aufgenommen wird; bereits der dritte Auszug färbt Natronlauge beim Schütteln nur mehr ganz schwach rosa, während nach dem früheren Verfahren 8—10 mal ausgeschüttelt werden muß. Gleichzeitig wird das lästige Hantieren mit der so überaus oxydabeln alkalischen Lösung gerade bei der unangenehmsten Operation vermieden. Wir trocknen den meist hellgelblichen Äther kurz über geglühtem Natriumsulfat, konzentrieren auf dem Wasserbad und destillieren im Vakuum zur Trockne. Die zunächst ölige Base krystallisiert in wenigen Stunden, häufig noch viel rascher und ist nach dem Anreiben mit wenig gekühltem Äther, der geringe Mengen meist gefärbter öliger Anteile aufnimmt, fast rein. Schmelzp. 127—128°.

0,1309 g, in 10 ccm Methylalkohol gelöst (1 dcm-Rohr), gaben $\alpha = -1{,}38°$, wonach $[\alpha]_D = -107{,}0°$.

(Salway: $[\alpha]_D = -107{,}2°$.)

Die ätherische Lauge wird vorteilhaft auf das im folgenden beschriebene Benzoat verarbeitet.

Das *Pikrat* scheint dimorph zu sein. Wir erhielten es sowohl aus dem reinen Benzoat, wie aus dem Chlorhydrat durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit kalt gesättigter Natriumpikratlösung als zunächst ölige, rasch krystallinisch erstarrende Fällung, die aus Alkohol in gelben, rosettenartig angeordneten Nädelchen vom konstanten Schmelzp. 167—168° anschießt. Der von Salway angegebene Schmelzpunkt von 195° wurde nie gefunden; nur ein einziges Mal beobachteten wir (und zwar an einem durch Destillation von Physostigmin erhaltenen Eserolin vgl. unten), daß das Pikrat bei etwa

Digitized by Google

165° sich zwar deutlich veränderte und an den Kanten geringe Schmelzung zeigte, daß die Hauptmenge aber sich über 170° bräunte und bei 190—191° schmolz. Eine neu dargestellte Probe aus dem gleichen Benzoat zeigte nur den niederen Schmelzpunkt.

Benzoat des Eserolins.

Wird eine ätherische Lösung der Base mit dem halben Gewicht Benzoesäure (in fester Form) versetzt, so krystallisiert nach wenigen Augenblicken das Salz in schönen, aus Blättchen bestehenden, sehr charakteristischen Rosetten. Derbe Blätter aus Essigester (17 ccm für 1 g); Schmelzp. 155—156°. Mäßig löslich in Wasser.

0,2346 g, in 10 ccm 38,4 prozentigem Methylalkohol gelöst (1 dcm-Rohr), gaben $\alpha = -2{,}55°$, wonach $[\alpha]_D = -108{,}7°$.

Das Salz wurde zunächst zu Identifizierungszwecken dargestellt (vgl. unten; dort auch die Analyse); es ist späterhin durch seine Löslichkeitsverhältnisse sehr nützlich geworden, um die Base auch aus stark verunreinigten Präparaten oder Mutterlaugen abzuscheiden.[1])

Eserolinjodmethylat.

Das Salz ist bereits von Salway[2]) beschrieben worden; danach fällt bei Zugabe von Jodmethyl zu der Chloroformlösung der Base sofort ein krystallinischer Niederschlag, der aus Wasser in dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 196° krystallisiert; auch mit einem Überschuß von Jodmethyl wird der Körper erhalten.

Unsere Beobachtungen weichen davon in einigem ab. Von zahlreichen Versuchen, die alle gleich verliefen, sei

[1]) Auch zur *Unterscheidung und Trennung von Physostigmin* ist das Benzoat geeignet und im folgenden verwendet worden. Das Benzoat des Physostigmins ist bereits von Petit und Polonovsky (a. a. O.) dargestellt worden und ist in Essigester sehr leicht löslich. Es krystallisiert aus der stark konz. Lösung erst beim Einkühlen und Impfen in derben, glasklaren Prismen. Wir fanden den Schmelzpunkt übereinstimmend zu 115—116°.

[2]) Journ. chem. Soc. **101**, 982 (1912).

Digitized by Google

der folgende herausgegriffen: 6,2 g der Base in 50 ccm reinem Chloroform wurden mit 10 ccm Jodmethyl (= $5^1/_2$ Mol.) unter Kühlung versetzt. Das Jodmethylat fällt in wenigen Augenblicken als Öl, das nach einigem Stehen zu schönen, eisblumen-ähnlichen Gebilden erstarrt. Ausbeute: 12,9 g (nach einstündigem Trocknen im Vakuum; ber. für die Addition von 1 CH_3J: 10,2 g, von 2 Mol.: 14,3 g; die Mutterlauge enthielt noch 0,3 g). Sie zeigen bei der Schmelzpunktsbestimmung ein eigentümliches Verhalten: bei etwa 100° beobachtet man eine leichte Gasentwicklung und Tröpfchenbildung, ohne daß die gesinterte Probe durchsichtig wird; sie bleibt dann unverändert und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 185°. Vollständiges Durchschmelzen ist auch in auf 110° *vor*gewärmtem Bad nicht zu erreichen. Wird das Jodmethylat jetzt mit Essigester angerieben, so erweicht es zunächst, die Krystalle backen zusammen, erhärten aber rasch wieder und zeigen jetzt nur noch den höheren Zersetzungspunkt. Dabei ging das Gewicht auf 9,55 g herunter. Die Essigesterlauge wurde abdestilliert, bis das Thermometer konstanten Siedepunkt zeigte. Der Rückstand enthielt kaum wägbare Mengen organischer Substanz. Der Vorlauf, wenige Kubikzentimeter, wurde mit 33prozentiger Kalilauge in der Kälte verseift und ausgeäthert; die wäßrige Lauge enthielt reichlich Jod. Der Äther wurde in viel Wasser aufgenommen; dabei blieb etwa $^1/_2$ ccm eines schweren Öls mit den Eigenschaften des Jodmethyls ungelöst.

Danach wird bei der Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl mehr wie ein Molekül von der Base gebunden. Das abnorme Jodmethylat entsteht aber auch, wenigstens teilweise, wenn nur *ein* Mol. Jodmethyl zur Einwirkung kommt: 1,1 g wurden in 10 ccm Chloroform mit 0,7 g Jodmethyl versetzt. Es fielen 1,5 g vom gleichen Aussehen und unter den gleichen Erscheinungen, die ebenfalls bei etwa 100° schwach sinterten, bei der Behandlung mit Essigester die beschriebene Veränderung

Digitized by Google

erlitten und dabei auf 1,2 g zurückgingen. Beweisend ist aber vor allem, daß erneuter Zusatz von Jodmethyl zu der Chloroformmutterlauge weitere 0,7 g Jodmethylat abschied, die mit Essigester 0,2 g an Gewicht verloren.

Das mit Essigester vorbehandelte Salz ist in Wasser *spielend* löslich. Es krystallisiert in derben, sternförmig durcheinandergewachsenen Prismen, wenn man es in möglichst wenig Methylalkohol heiß löst, heißen Essigester bis zur beginnenden Trübung zusetzt und in Eis stehen läßt. Schmelzp. 187—188° (scharf) unter Schwarzfärbung (bei 185° beginnende Dunkelfärbung). Wie bei der Elementaranalyse zu beobachten war, wird hierbei ein farbloses Destillat abgespalten.

Salway hat bereits eine Elementaranalyse des Salzes mitgeteilt[1]) (C 46,9; H 6,0). Unter den gegebenen Umständen, und bei der großen Bedeutung, welche seiner Zusammensetzung für die ganze Konstitutionsfrage zukommt, hielten wir eine erneute *Total*analyse für notwendig, besonders da wir z. B. nach Dennstedt stets zu niedere Kohlenstoffwerte erhielten und die für die Aufnahme von einem bzw. zwei Methylgruppen berechneten Werte nur beim Kohlenstoff und Jod einigermaßen differieren. Das Salz war bei 50° im Vakuum getrocknet.

4,446 mg gaben 7,57 CO_2 und 2,25 H_2O.
3,973 mg „ 0,277 ccm Stickgas bei 20° u. 706 mm Druck.
6,458 mg „ 4,22 AgJ.
6,083 mg „ 4,015 AgJ.

	Ber. für $C_{18}H_{18}ON_2.CH_3J$	Gef.	
C	46,65	46,44	
H	5,88	5,66	
N	7,78	7,71	
J	35,25	35,32	35,68

(Ber. für $C_{13}H_{17}ON_2.CH_3.CH_3J$: C 48,11, H 6,20, N 7,49, J 33,93.)

Die gefundenen Zahlen stützen also die Analyse von Salway und damit die tertiäre Natur der Base.

[1]) Journ. chem. Soc. **101**, 982 (1912).

Digitized by Google

Pikrat des Methyleserolíniums: Es fällt nach wenigen Augenblicken als sandiges, gelbes Pulver, wenn man die konz. wäßrige Lösung des Jodmethylats mit Natriumpikratlösung versetzt. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in derben Prismen mit großer Neigung zur Bildung federartiger Verwachsungen. Schmelzp. 184—185° unter Zersetzung und Schwärzung (rasch erhitzt; bei langsamem Erhitzen kann Zersetzung schon bei 176° erreicht werden).

Bildung von Eserolin durch Destillation des Physostigmins.

Die Zersetzung verläuft recht glatt, wenn man kleine Mengen im absoluten Vakuum (mit flüssiger Luft und Kohle erzeugt) mäßig rasch destilliert; wir verwandten bis 0,5 g in einer Portion, halten es aber nicht für unwahrscheinlich, daß auch größere Mengen auf einmal verarbeitet werden können. Als Gefäße dienten kleine Retörtchen von 2—5 ccm Inhalt und 10 cm langem Hals; die Substanz mit einigen Platinschnitzeln wurde durch einen seitlichen, aufwärts gerichteten Tubus an der Kugel eingeführt, der dann tunlichst kurz abgeschmolzen wurde. Man erhält jetzt etwa $^1/_2$ Stunde bei 110° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im Schmelzen, um Kohlensäure und Wasser sicher zu entfernen, und destilliert dann unter dem verminderten Druck aus einem kleinen Asbestluftbad mit Glimmerfenster; die Kugel des Thermometers berührte den Gefäßkörper. Bei 150—160° beginnt regelmäßiges Sieden; im Retortenhals kondensiert sich ein farbloses, nicht fließendes, vollkommen glasklares Destillat. Um alles überzutreiben, muß die Temperatur gegen das Ende bis 200° gesteigert werden; in der Retorte bleibt nur ein geringer bräunlicher Rückstand. Der Retortenhals wird abgeschnitten und sein Inhalt in möglichst wenig reinem Äther gelöst.[1]) Auf Zugabe von Benzoe-

[1]) Der bräunliche Retortenrückstand, auch häufig schon in der Biegung angesetzte, bereits etwas bräunliche Anteile sind in Äther nicht klar löslich und geben nur geringe Mengen Benzoat.

Digitized by Google

säure (= halbe Menge der angewandten Substanz) krystallisieren nach wenigen Augenblicken die charakteristischen Warzen des Eserolinbenzoats, denen wir hier zum ersten Mal begegneten. Sie wurden zur Analyse aus Essigester krystallisiert. Schmelzp. 155—156°. Mischprobe mit einem Benzoat aus durch Alkalispaltung erhaltener Base: 155—156°. Ausbeute 60—70 Prozent der Theorie.

5,461 mg gaben 14,145 CO_2 und 3,475 H_2O.
5,452 mg „ 0,404 ccm Stickgas bei 20° u. 713 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_3N_2$	Gef.
C	70,59	70,64
H	7,06	7,12
N	8,24	8,10

0,2724 g, zu 10 ccm 38,4 prozentigem Methylalkohol gelöst (1 dcm-Rohr), gaben $\alpha = -2{,}97°$, wonach $[\alpha]_D = -109{,}1°$.

Racemisierung ist also nicht erfolgt. Die Identität des Destillats mit auf anderem Wege dargestelltem Eserolin wurde weiterhin noch durch Überführung in das Pikrat (durch Umsetzen des Benzoats mit Natriumpikrat, Schmelzp. 167—168°) und das Jodmethylat (Zersetzungsp. 186—187°) sichergestellt.[1])

Wird die ätherische Mutterlauge des rohen Benzoats über Schwefelsäure verdunstet, so bleiben lange, glasklare Krystalle, in etwas Schmiere eingebettet, von der sie mit *wenig* Äther befreit werden können. Sie sind identisch mit *Physostigminbenzoat.* Schmelzp. $109^1/_2$ bis $110^1/_2°$. Mischprobe 114—115°.[2]) Offenbar wird etwas Physostigmin unzersetzt mit übergerissen.

Mit der gleichen Apparatur läßt sich die Zersetzung

---

[1]) Auch hier war wieder das früher beschriebene charakteristische Verhalten des Rohprodukts zu beobachten.

[2]) Ob damit auch derbe, glasklare Prismen identisch sind, die aus der stark konz. Lösung anschossen, war nicht mit voller Sicherheit zu entscheiden. Sie schmolzen bei 116—117° (Physostigminbenzoat 115—116°) und gaben mit diesem bei der Mischprobe eine geringe Depression (113—114°), auch bei sorgfältig wiederholten Bestimmungen.

Digitized by Google

auch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausführen, wenn tunlichst rasch destilliert wird und nicht über 0,2 g auf einmal zur Anwendung kommen. Die Destillation erfolgt bei etwa 240°; das Destillat ist meist etwas bräunlich, die Ausbeute an Benzoat aber kaum schlechter.

Ein exakter Nachweis des vermutlich abgespaltenen Methyl-i-cyanats ist bis jetzt nicht geführt worden. Wir schreiben ihm aber den stechenden Geruch zu, der stets beim Öffnen der Apparaturen zu beobachten ist. Schaltet man vor die Pumpe eine mit verdünnter Salzsäure und eine mit Barythydrat beschickte Vorlage, so entsteht in der letzteren im Moment der Destillation eine starke Trübung. Die Salzsäure enthält Methylamin, kein Ammoniak (qualitativ nachgewiesen durch die gelbe Fällung, die bei Zugabe von o-Phthalaldehyd zur mit Alkali versetzten Lösung auftrat und die auf Essigsäurezusatz sich klar mit gelber Farbe löste). Das Destillat ist bei dieser Anordnung stark gebräunt, vermutlich als Folge der durch die Sperrflüssigkeiten verursachten Druckerhöhung im Moment der Zersetzung.[1])

Physostigmol aus Eserolinjodmethylat,

$$C_{14}H_{22}N_2O_2 \rightarrow C_{11}H_{11}NO + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

Darstellung der Ammoniumbase.

Vorversuche ergaben, daß bei der Umsetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd und Silbercarbonat Silber abgeschieden wird, daß aber die Überführung in das Sulfat mit Silbersulfat bei Gegenwart freier Schwefel-

[1]) Eine allmähliche Zersetzung des Alkaloids wurde auch bereits beobachtet, als es längere Zeit ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) bei 200—210° im Vakuum gehalten wurde. Dabei destillierten kleine farblose Tröpfchen, die nach einiger Zeit erstarrten. Schmelzp. 167—168° nach weit tieferem Sintern. Der harzige Rückstand schmolz unscharf bei 160—163°, gab mit Platinchlorid und Pikrinsäure amorphe Fällungen, mit Jodmethyl ein amorphes Jodmethylat, kam aber ebenfalls bei etwa 240° in lebhafte Destillation. Die Beziehung dieser Beobachtung zu der Bildung von Eserolin ist bis jetzt noch nicht weiter verfolgt worden.

Digitized by Google

säure möglich ist. Die direkte Behandlung des Sulfats mit Baryhydrat liefert sehr oxydable, für die nötigen Operationen wenig geeignete Lösungen; die mit Barium*carbonat* erhältliche Lösung des Carbonats ist dagegen bei geeigneten Vorsichtsmaßregeln einigermaßen haltbar. Sie gibt bei der Umsetzung mit Natriumpikrat eine sofort krystallinische, aus Alkohol in verwachsenen Prismen krystallisierende Fällung vom Zersetzungsp. 183 bis 184°, die mit dem aus dem Jodmethylat direkt erhältlichen Pikrat identisch ist (Mischprobe). Daraus ergab sich dann das folgende Verfahren: 9,55 g Jodmethylat wurden in 150 ccm luftfreiem Wasser unter Zusatz von 7 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Kugelmühle in Kohlensäureatmosphäre mit 4,1 g Silbersulfat (ber. 4,15 g) umgesetzt. Nach 1 Stunde war das Jodsilber rein gelb; die ganz schwach rötliche Lösung enthielt kein Silber und noch eine Spur Jod. Sie wurde jetzt in einer Wasserstoffatmosphäre mit überschüssigem frisch gefällten Bariumcarbonat geschüttelt, bis eine Probe schwefelsäurefrei war, mit Tierkohle geklärt, im Wasserstoffstrom filtriert und im Vakuum eingedampft. So ließ sich etwa die Hälfte des Wassers entfernen; dann trat derart lästiges und auf keine Weise zu bändigendes Schäumen ein, daß wir die weitere Konzentration bei 80—90° durch Überleiten eines lebhaften Wasserstoffstroms vornehmen mußten, bis nur noch ein dicker sirupöser Rückstand blieb; dieser ließ sich jetzt wieder im Vakuum bei 100° völlig entwässern und bildete eine rötlichbraune, blätterige, amorphe Masse, die leicht aus dem Kolben herauszunehmen war (4,8 g). Gegen Ende der Operation war beim Öffnen des Stopfens schwacher Trimethylamingeruch zu bemerken, das abdestillierte Wasser, das wir in einer Kältemischung kondensierten und fortlaufend prüften, reagierte aber neutral. Der Rückstand war in Wasser langsam, mit stark alkalischer Reaktion und rotgelber Farbe löslich, unlöslich in Benzol und Äther. Luftsauerstoff färbte die wäßrige

Digitized by Google

Lösung rasch rot, auf Säurezusatz schlug die Farbe nach hell braungelb um. Platinchlorid und Goldchlorid erzeugten in der konzentrierten salzsauren Lösung hellgelbe, anscheinend amorphe Fällungen. Mit Natriumpikrat entstand eine dunkle feste Fällung, so gut wie unlöslich in Alkohol, unter dem kochenden Lösungsmittel aber zu einem dunkeln Öl schmelzend, das in der Kälte wieder erstarrte. Ähnlich war das Verhalten gegen Wasser und Essigester; Aceton löste leicht. Schmelzpunkt: unscharf, gegen 170° Zersetzung unter Schwarzfärbung, nachdem bereits von 100° ab allmählich zunehmendes Zusammensintern zu beobachten war. Eine Pikrinsäurefällung mit den gleichen charakteristischen Eigenschaften gab die Lösung bereits, als sie nur wenig im Wasserstoffstrom weiter konzentriert war; an welchem Punkte der Operationen sie an Stelle des ursprünglich fallenden Pikrats des Methyleseroliniums auftritt, ist noch nicht genau festgestellt.

Zersetzung der Base.

Der entwässerte Rückstand zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 180—190° eine deutliche Veränderung und zersetzte sich bei 223° unter Aufblähen.

Wir haben daher zunächst die Gesamtmenge im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eine halbe Stunde bei 190—200° gehalten; die vorher rötliche Substanz backte etwas zusammen und wurde gelbbraun. In vorgelegter Salzsäure entstanden Nebel; sie enthielt 0,25 g eines zerfließlichen Chlorhydrats. Die Eigenschaften der Substanz waren wesentlich geändert: sie war in Wasser, auch in der Hitze unlöslich geworden, reagierte neutral, oxydierte sich nicht mehr, löste sich aber in Salzsäure und schien zum größten Teil in Benzol löslich geworden. Das Wesen dieser Veränderung bedarf noch der Aufklärung.

Die so behandelte Substanz haben wir nun in der gleichen kleinen Apparatur, wie sie früher für die Zer-

Digitized by Google

setzung des Physostigmins beschrieben worden ist, unter stark vermindertem Druck (Ölpumpe) und Vorlage eines mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßes in Portionen zu 1 g destilliert.

Die Destillation erfolgte in der Hauptsache bei 200 bis 210° (gegen Ende bis 235° gesteigert) und wurde beendet, wenn der Rückstand nur noch einzelne Blasen warf.

In den Retorten blieben 35 Proz. der angewandten Substanz als hellbrauner, fester glasiger Rückstand, der noch nicht weiter untersucht ist.

Das im Hals angesammelte, bräunliche, glasklare Destillat wurde in Äther aufgenommen (dabei trat zuweilen bereits Krystallisation ein) und mit 10 prozentiger Salzsäure durchgeschüttelt. Der basische Anteil ließ sich aus der Säure nach Zusatz von Bicarbonat durch Ausschütteln mit Äther unter Beobachtung der für die Eserolindarstellung notwendigen Vorsichtsmaßregeln als dunkelbraune Schmiere gewinnen, die noch der Untersuchung harrt (0,52 g = etwa 13 Proz. der destillierten Substanz).

Der Äther hinterließ jetzt das *Physostigmol* direkt fest als gelbliche Krystallmasse. Ausbeute 1,05 g = 26 Proz. der destillierten Substanz. Es krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther (Siedepunkt 60—75°) in blendend weißen, sich beim Absaugen stark verfilzenden Nadeln. Schmelzp. 107,5—108°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Benzol (0,28 blieben in 10 ccm Benzol nicht gelöst), sehr schwer in Wasser.

5,343 mg[1]) gaben 14,94 CO_2 und 3,10 H_2O.
3,370 mg „ 0,248 ccm Stickgas bei 19° u. 712 mm Druck.
0,3137 g in 8,736 g Benzol: Erhöhung des Siedep. 0,520°.

[1]) Ich verdanke die Analysen des Physostigmols, wie auch die der im folgenden beschriebenen Goldsalze Hrn. Prof. Pregl und Hrn. Dr. Lieb in Innsbruck. Beiden Herren möchte ich für ihre Liebenswürdigkeit herzlich danken.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{11}ON$	Gef.
C	76,30	76,26
H	6,35	6,49
N	8,09	8,06
Molgew.	173	185

Der Körper enthält kein Methoxyl, aber ein Methyl am Stickstoff.

6,445 mg gaben 6,985 mg AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gef.
$1\,CH_3$	8,68	6,93

0,2820 g, zu 10 ccm Äthylalkohol gelöst, drehten die Polarisationsebene nicht.

Physostigmol löst sich spielend in ganz verdünnter *Natronlauge* (Zusatz eines Tropfens zu der feinverteilten, festen, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällten Suspension). Mineralsäuren, auch Kohlensäure, fällen wieder aus. *Soda* löst daher auch bei reichlichem Überschuß nicht.

Die mit einer Spur Alkohol verflüssigte Substanz löst sich in konz. *Salzsäure*. *Goldchlorid* erzeugt in der Lösung eine gelbe, flockige Fällung. Auch in einem großen Überschuß der 20 prozentigen Säure ist Physostigmol löslich, nicht aber in stark verdünnter Säure.

Die Lösung in verdünntem Alkohol wird auf Zusatz von *Eisenchlorid* grün; die Farbe schlägt rasch in einen dunkeln Ton um, der in der Durchsicht hell rötlichbraun, in der Aufsicht fast undurchsichtig erscheint. Gelegentlich wurde auch eine blaue Fluorescenz dieser Lösungen beobachtet.

Ammoniakalisch-alkalische *Silbernitrat*lösung wird fast momentan in schwarzen Flocken gefällt; die alkoholische Lösung bleibt auf Zusatz von *neutraler, wäßriger Silbernitrat*lösung eine Zeitlang klar, fängt dann an zu opalescieren und scheidet metallisches Silber teils als Spiegel, teils als weißlichen Niederschlag ab, sehr ähnlich der Form, wie es unter den gleichen Bedingungen von Hydrochinon gebildet wird.

Digitized by Google

Sodaalkalische *Permanganat*lösung wird momentan entfärbt. Der Körper gibt keine *Fichtenspan*reaktion.

Diazobenzolsulfosäure gibt mit der alkalischen Lösung eine intensive, blaustichig rote Färbung.

Eine ätherische Lösung von *Diazomethan* reagierte bei 24 stündigem Stehen in der Kälte nicht; die Substanz wurde unverändert wiedergewonnen. Schmelzp. 108°. Mischprobe.

Pikrat: Es krystallisiert bereits in der Wärme, wenn man die heißen Lösungen von Physostigmin und der für 1 Mol. berechneten Menge Pikrinsäure in Benzol zusammengibt. Prächtige, feine, dunkelrote, zuweilen mehrere Zentimeter lange Nadeln mit starker Oberflächenfarbe; sie lassen sich aus Benzol umkrystallisieren, lösen sich aber offenbar unter Dissoziation, da die Lösungen in der Hitze viel heller gefärbt sind. Alkohol löst leicht mit rotgelber Farbe, Wasser fällt einen roten, offenbar aber bereits teilweise zersetzten Niederschlag. Schmelzp. 161—162° ohne Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit (etwas abhängig von der Art des Erhitzens).

3,97 mg gaben 0,500 ccm Stickgas bei 23° u. 743 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO + C_6H_3N_3O_7$		Gef.
N	13,94	14,20

Die flüchtigen Basen von der Zersetzung.

Die Basen waren in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert, wurden daraus im Wasserstoffstrom in verdünnte Salzsäure übergetrieben und als Chlorhydrate zur Trockne gebracht.

Sie bildeten äußerst hygroskopische, federartige Krystallgebilde. Ausbeute etwa 1 g. In der Vorlage blieb eine Spur bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiger Substanz von intensivem Geruch nach Pyridinbasen. Die bei der ersten Zersetzung (190°, vgl. früher) erhaltenen Chlorhydrate wurden nicht gesondert ver-

Digitized by Google

arbeitet, nachdem sie bei der vorläufigen Untersuchung keine Unterschiede zeigten.

Relativ leicht ließ sich ein schwer lösliches Goldsalz rein erhalten, das auf Zusatz von Goldchlorid zur konz. wäßrigen Lösung der Chlorhydrate ausfiel, und bei den verschiedenen Proben etwas wechselnde Zersetzungspunkte um 220° herum zeigte. Es krystallisierte aus Wasser in charakteristischen farnkrautähnlichen Gebilden, die sich bei 242—243°[1]) stürmisch zersetzten und mit dem Goldsalz des *Trimethylamins* identisch waren.

7,355 mg gaben 2,45 CO_2, 1,60 H_2O und 3,63 Au.
3,565 mg „ 0,120 ccm Stickgas bei 17,5° u. 703 mm Druck.
6,710 mg „ 3,317 Au und 9,67 AgCl.

	Ber. für $C_3H_{10}NCl_4Au$	Gef.	
C	9,02	9,08	
H	2,53	2,44	
N	3,51	3,66	
Au	49,42	49,36	49,44
Cl	35,53	35,65	

In den Mutterlaugen fand sich ein zweites, wesentlich leichter lösliches Goldsalz, das *ohne* Zersetzung bei etwa 185° schmolz, und von dem durch eine recht mühsame fraktionierte Krystallisation schließlich eine vollkommen einheitliche, aus langen, derben, sehr spröden Prismen bestehende Druse erhalten werden konnte. Schmelzp. 189—191° ohne Zersetzung. Es war mit dem Goldsalz des *Dimethylamins* identisch.

10,257 mg gaben 2,445 CO_2, 2,06 H_2O und 5,219 Au.
5,390 mg „ 0,185 ccm Stickgas bei 19° u. 716 mm Druck.
5,193 mg „ 2,656 Au und 7,77 AgCl.

---

[1]) Den in der Literatur angegebenen höheren Zersetzungspunkt von 253° [Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 184 (1889)] und etwa 250° [Willstätter, ebenda 28, 3288 (1895)] konnten wir auch bei einem aus reinem Tetramethylammoniumjodid über die Ammoniumbase dargestellten Trimethylamin nicht erreichen.

Digitized by Google

	Ber. für $C_2H_8NCl.AuCl_3$	Gef.
C	6,23	6,51
H	2,09	2,25
N	3,64	3,78
Au	51,09	50,88 51,15
Cl	36,82	37,01

Mischprobe mit dem Goldsalz des Äthylamins (vergleiche unten): 160—162° nach Sintern von 150° ab. Mischprobe mit dem Goldsalz des Dimethylamins: 197 bis 198°.

Die beiden zum direkten Vergleich benötigten Goldsalze mußten, da wir in der Literatur nähere Angaben über ihre Eigenschaften nicht fanden, dargestellt werden:

Goldsalz des Äthylamins: Es krystallisiert beim Einengen der mit Goldchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats in langen Prismen, die dem Goldsalz des Dimethylamins täuschend ähnlich sind. Schmelzp. 194° bis 196° ohne Zersetzung; das Salz sintert etwas vorher. Die erkaltete Schmelze krystallisiert wieder.

0,2732 g gaben 0,1392 Au.

	Ber. für $C_2H_8NCl.AuCl_3$	Gef.
Au	51,09	50,95

Goldsalz des Dimethylamins: Das Salz krystallisiert beim Versetzen der konz. Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid nach kurzer Zeit in schönen Nädelchen, die zum Teil kreuzweise verwachsen. Es krystallisiert aus wenig Wasser in zentimeterlangen Spießen, die aus parallel verwachsenen Prismen bestehen. Schmelzp. 195 bis 198° ohne Zersetzung; etwas vorher schwache Sintererscheinungen. Einmal beobachteten wir auch den etwas höheren Schmelzp. 200—203°.

0,1355 g gaben 0,0693 Au.

	Ber. für $C_2H_8NCl.AuCl_3$	Gef.
Au	51,09	51,14

Mischprobe mit dem Goldsalz des Äthylamins: 172°,

Digitized by Google

ab 160° Sintern. Die Mischprobe ist also zur Identifizierung dieser Goldsalze brauchbar.

Hrn. Dr. A. Dützmann, der mich in gewohnter trefflicher Weise unterstützte, danke ich bestens für seine Hilfe.

Berichtigung.

Band 401. S. 50, Z. 1, 2, 3 und 4 v. o.: lies

Das Allylphenol siedet höher als der Allyläther um	statt	Das Allylphenol siedet 27° niedriger als der Allyläther

(Geschlossen den 27. November 1913.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google